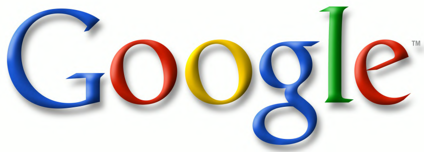

Google



GRUNDZÜGE

DER

THEORETISCHEN CHEMIE

VON

LOTHAR MEYER.

MIT ZWEI LITHOGRAPHIRTEN TAFELN.

ZWEITE AUFLAGE.



LEIPZIG
DRUCK UND VERLAG VON BREITKOPF & HÄRTEL
1893.

Herrn

PROFESSOR DR. FRANZ NEUMANN

K. preuss. Geh. Regierungs-Rath zu Königsberg i./Pr.

zur zweiundneunzigsten Wiederkehr seines Geburtstages

am 11. September 1890

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

ZUEIGNUNG.

Wenn ich Ihnen, meinem hochverehrten Lehrer, als ein Zeichen meiner herzlichen Dankbarkeit dieses Buch zu widmen wage, so möchte es auffallen, dass dasselbe ein ganz elementar gehaltenes, für Anfänger und für wenig sachkundige Leser bestimmtes ist, während Ihre geistige Arbeit in Lehre und Forschung stets den höchsten und schwierigsten Aufgaben der Naturforschung gewidmet war. Vielleicht aber darf ich dieser nicht weg zu leugnenden Thatsache eine Deutung geben, welche meine kleine Gabe doch nicht so ganz am unrechten Orte erscheinen lässt.

Haben Sie doch Ihren lernbegierigen Schülern in Ihren Vorträgen die Ergebnisse der mathematischen wie experimentellen physikalischen Forschung und die Wege, auf denen man zu ihnen gelangt, stets so klar und durchsichtig darzulegen verstanden, dass selbst dem mit geringem mathematischem Rüstzeug ausgestatteten Hörer alles so leicht verständlich, sich

von selbst ergebend erschien, dass er sich kaum der Schwierigkeiten bewusst wurde, welche überwunden werden mussten, ehe diese klare Einsicht in den Zusammenhang der Dinge und Erscheinungen gewonnen werden konnte. Haben Sie es somit als eine hohe Aufgabe betrachtet, das beste, was wir in Ihrem Fache wissen können, so darzustellen, als wäre es das allerelementarste Wissen, so nehmen Sie wohl auch freundlich ein kleines unscheinbares Buch entgegen, das in schlichter Weise und ohne grosse Hülfsmittel eine kurze Uebersicht über einige der Hauptergebnisse zu bieten sucht, zu denen die chemische Forschung bis heute gelangt ist.

Der Verfasser.

VORREDE

ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Dass ein kurzer Leitfaden der theoretischen Chemie Bedürfnis sei, lag seit lange klar vor Augen. Aber von dieser Erkenntnis bis zu dem Entschlusse, selbst ein solches Buch zu schreiben, war mir der Weg ziemlich weit. Noch ehe ich ihn betreten, erschienen die beiden beifällig aufgenommenen Lehrbücher von A. Polis und J. Remsen. Da aber beide eine etwas andere als die mir vorschwebende Richtung einschlugen, indem sie einen grossen Theil ihres Raumes einer bis ins einzelne gehenden Entwickelung der Atomverkettungslehre widmeten, so entschloss ich mich doch endlich zur Ausführung meines längst erwogenen Planes. Die Arbeit war aber erst zur Hälfte gediehen, als W. Ostwald's Grundriss der allgemeinen Chemie erschien und mir die Frage nahe legte, ob ich diesem, mir selbst freundlichst gewidmeten, und den beiden vorigen mit einem vierten Buche dieser Art Concurrenz machen sollte. Dass ich die Sache nicht liegen liess, dazu hat nicht wenig Herrn Ostwald's Zureden beigetragen, der mir betonte, dass schon der sehr verschiedene Umfang beider Bücher mit Nothwendigkeit auch eine erhebliche Verschiedenheit des Inhaltes und der Darstellungsart bedinge. In der That glaube ich, dass die ganze Anlage sehr verschieden ist, obschon ich, um mich nicht beeinflussen zu lassen, das Ostwald'sche Buch bisher nur ganz flüchtig habe ansehen dürfen.

Bei der Abfassung des meinen habe ich nicht allein an die Bedürfnisse der Studirenden gedacht, sondern ich habe auch denjenigen Freunden naturwissenschaftlicher Forschung etwas bieten wollen, welche nicht die Absicht und die Zeit haben, sich in die Einzelheiten chemischer Forschung zu vertiefen, jedoch gern die allgemeineren Ergebnisse derselben kennen lernen. Ihnen zu Liebe habe ich auf die Mittheilung

einer reichlichen Fülle von Beobachtungen und Messungen und namentlich auch der Untersuchungsmethoden verzichtet. Ich habe im grossen und ganzen das Buch aus dem Gedächtnisse niedergeschrieben und an Zahlenbeispielen der vorhandenen Literatur nur so viel entnommen, wie zum Verständnis durchaus erforderlich schien. Die allgemeine, ich darf wohl sagen philosophische, Uebersicht des Gebietes war mir die Hauptsache, neben welcher die Einzelheiten zurücktreten sollten.

Um den Zusammenhang nicht zu stören, habe ich auf eine Eintheilung des Buches in Abschnitte verzichtet. Der kundige Leser wird aber leicht entdecken, dass eine systematische Ordnung eingehalten wurde.

In wie weit das Buch, neben den schon vorhandenen, ein wirkliches Bedürfnis befriedigt, vermag ich nicht sicher zu übersehen. Unrichtigkeiten von Bedeutung wird es, wie ich hoffe, nicht enthalten. Wäre es doch der Fall, so würde ich für jede Mittheilung der Fehler dankbar sein. Aber ich werde sehr gern auch von Fachgenossen sowie von solchen Lesern, welche sich kein eingehendes Sachverständnis zutrauen, erfahren, was in dem Buche vermisst wird, und was etwa entbehrlich und überflüssig erscheint. Solche Winke möchte ich mir namentlich für den Fall erbitten, dass etwa eine neue Auflage nöthig werden sollte.

TÜBINGEN, 2. Aug. 1890.

Der Verfasser.

VORREDE
ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Der am Schlusse der ersten Vorrede ausgesprochene Wunsch ist mir nur spärlich erfüllt worden. Ich habe viele freundliche Anzeigen des Buches, aber nur wenige eingehende Kritiken zu Gesicht bekommen. Den Herren Verfassern der letzteren habe ich meinen Dank dadurch am besten auszudrücken geglaubt, dass ich Fehler verbesserte und ausgesprochene Wünsche, so weit es mir möglich war, erfüllte.

TÜBINGEN, 10. Dec. 1892.

Der Verfasser.

INHALTSÜBERSICHT.

		Seite
1.	Begriffsbestimmung und Gebietsumgrenzung	1
2.	Eigenthümlichkeit der chemischen Vorgänge	2
3.	Methode der Forschung	3
4.	Entwickelung chemischer Theorien	4
5.	Stoechiometrische Gesetze	6
6.	Atomistische Hypothese	8
7.	Bezeichnungen	10
8.	Einheit der Atomgewichte	10
9.	Ermittelung der Atomgewichte aus den stoechiometrischen Zahlen	11
10.	Erste Versuche zur Feststellung der Atomgewichte	12
11.	Chemische Aequivalente	13
12.	Elektrolytische Aequivalente	15
13.	Krystallographische Aequivalenz; Isomorphismus	16
14.	Thermische Aequivalente	20
15.	Ausnahmen	22
16.	Wärmecapacität der Atome in Verbindungen	24
17.	Beziehungen zwischen Atomgewicht und Gasdichte	27
18.	Widersprüche unter den verschiedenen Aequivalenzen	28
19.	Avogadro's Hypothese	29
20.	Physikalische Begründung der Hypothese Avogadro's. Kinetische Gastheorie	30
21.	Molekulargewichte der Gase	32
22.	Einheit der Molekulargewichte	33
23.	Berechnung der Molekulargewichte	34
24.	Berücksichtigung der Beobachtungsfehler	35
25.	Bestimmung der Atomgewichte aus den Molekulargewichten	36
26.	Mögliche Irrthümer	38

Seite
27. Molekulargewichte der Elemente . . . 40
28. Status nascendi . . . 41
29. Bestimmung der stoechiometrischen Zahlen . . . 41
30. Beziehung der stoechiometrischen Bestimmungen auf einander . . 43
31. Auswahl aus den verschiedenen Bestimmungen . . . 46
32. Genauigkeit der Atomgewichtszahlen . . . 47
33. Prout's Hypothese . . . 48
34. Doebereiner's Triaden . . . 48
35. Ordnung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte . . . 50
36. Periodicität der physikalischen Eigenschaften der Elemente . . . 53
37. » des elektrochemischen Verhaltens . . . 56
38. Theoretische Vorausbestimmung der Eigenschaften . . . 59
39. Periodicität des chemischen Werthes . . . 60
40. Bestimmung des chemischen Werthes . . . 60
41. Mögliche Fehler bei Bestimmung des chemischen Werthes . . . 64
42. Unregelmässigkeiten des chemischen Werthes . . . 66
43. Theoretische Deutung des chemischen Werthes; Wesen der Affinität 66
44. Erforschung der Constitution chemischer Verbindungen . . . 70
45. Theoretische Ermittelung der möglichen Combinationsformen . . 72
46. Bestimmung der Verkettung durch Synthese und Analyse . . . 74
47. » » » aus den physikalischen Eigenschaften 77
48. » » » » dem chemischen Verhalten . . . 78
49. Geschichtliche Entwickelung der Atomverkettungslehre . . . 79
50. Beispiele für die Bestimmung der Atomverkettung . . . 79
51. Aromatische Stoffe . . . 84
52. Physikalische Isomerie, Allotropie . . . 88
53. Polymorphie . . . 88
54. Physikalische Isomerie der Molekeln . . . 90
55. Optische oder Spiegelbild-Isomerie . . . 90
56. Unsymmetrisch gebundene Kohlenstoffatome . . . 92
57. Active und inactive Formen . . . 93
58. Physikalische Isomerie bei Doppelbindung . . . 94
59. Absolute Grösse der Molekeln und Atome . . . 97
60. Aggregation der Molekeln . . . 97
61. Einfluss der Wärme . . . 98
62. Homogene starre Körper . . . 99
63. Heterogene starre Molekularaggregate . . . 100
64. Raumerfüllung und Dichte starrer Körper . . . 101
65. Schmelzen und Erstarren . . . 104
66. Schmelzpunkte der Elemente . . . 105
67. » » Verbindungen . . . 107
68. » von Gemischen . . . 110
69. Homogene Flüssigkeiten, Cohaesion, Capillarität, Reibung . . . 110
70. Dichte und Raumerfüllung tropfbarer Flüssigkeiten . . . 111
71. Ausdehnung durch die Wärme . . . 114
72. Lichtbrechung durch Flüssigkeiten . . . 114

Seite
73. Einfluss der Verkettung auf die Refraction 117
74. Wechselwirkung von Flüssigkeiten mit anderen Körpern; Netzung, Quellung 118
75. Heterogene tropfbare Gemische, Lösungen. 119
76. Einfluss der Verkettung auf die Löslichkeit 120
77. Krystallisation, Uebersättigung 122
78. Beziehungen zwischen dem Gefrierpunkte der Lösungen und dem Molekulargewichte ihrer Bestandtheile. 123
79. Ausnahmen von Raoult's Regel 128
80. Diffusion 128
81. Osmose und Dialyse. 130
82. Verdunsten und Sieden 132
83. Siedpunkte 135
84. Dampfspannung gemischter Flüssigkeiten 136
85. Beziehungen der Dichte und Spannung der Dämpfe zu den Molekulargewichten 137
86. Kritische Temperatur 141
87. Wesen und Eigenschaften des Gaszustandes. 143
88. Beschaffenheit der Gastheilchen. 145
89. Boyle's Gesetz 147
90. Gasgemische, Diffusion, Effusion, Transpiration 148
91. Gemische von Gasen mit Flüssigkeiten; Gasabsorption 148
92. Chemischer Umsatz 150
93. Ursachen des chemischen Umsatzes. 152
94. Die Wärme als Ursache und Folge des chemischen Umsatzes . . 153
95. Fortpflanzung des Umsatzes; Entzündungstemperatur, Explosion. 154
96. Dissociation der Gase 156
97. » tropfbarer und starrer Körper 159
98. » in Lösung 160
99. Elektrolyse. 161
100. Faraday's Gesetz 163
101. Beziehung der Leitungsfähigkeit zur Dissociation. 164
102. Wanderung der Ionten 165
103. Geschwindigkeiten der Ionten 167
104. Beziehung der elektrolytischen Leitung zur Diffusion 169
105. Antheil der Ionten an der Erzeugung galvanischer Ströme . . . 169
106. Dissociation als Vorbedingung des chemischen Umsatzes 171
107. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes 174
108. Einfacher Umsatz 174
109. Doppelter Umsatz 176
110. Umkehrbare Umsetzungen 178
111. Guldberg und Waage's Theorie der Massenwirkung 180
112. Experimentelle Prüfung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes durch die Esterbildung 181
113. Avidität der Säuren 183
114. Umrechnung auf Molekulargewichte. 185

Seite

115. Beziehungen der Avidität zur Zusammensetzung der Säuren . . 187
116. » » » zu anderen Eigenschaften der Säuren . 188
117. Einfluss der Unlöslichkeit und Flüchtigkeit auf den Umsatz. . . 189
118. Nur ein Stoff unlöslich 191
119. Massenwirkung der Gase 192
120. Abweichungen von der Guldberg-Waage'schen Regel. 193
121. Nicht umkehrbare Reactionen 194
122. Mehrfacher Umsatz; sogenannte Contactwirkungen 195
123. Kinetische Natur der Affinität 198

§ 1. **Begriffsbestimmung und Gebietsumgrenzung.** Die Chemie ist ein Zweig der Naturwissenschaft und zwar ein sehr wichtiger. Da der menschliche Geist nicht im Stande ist, die Gesammtheit des Wissens zu umfassen, so sind wir genöthigt, die Wissenschaft zu theilen; und dies geschieht einerseits nach der Methode der Forschung, andererseits nach den Gegenständen derselben. Nach der Methode unterscheiden wir die Naturbeschreibung, welche mit einem wenig passenden Namen auch wohl Naturgeschichte genannt wird, von der Naturlehre, welche eigentlich als Naturgeschichte bezeichnet zu werden verdiente. Aufgabe der Naturbeschreibung ist die Untersuchung und Schilderung der verschiedenen Naturkörper, wie sie sind, zu welchem Zwecke sie dieselben systematisch zu ordnen hat; Aufgabe der Naturlehre die Erforschung ihres Werdens, ihrer Veränderungen und die Aufsuchung der Ursachen derselben, die Erkenntnis der das natürliche Geschehen beherrschenden Gesetze. Die Chemie*) gehört beiden Zweigen der Forschung an.

Untersuchen wir irgend ein Naturerzeugnis, ein Gestein, eine Pflanze, ein Thier, so können wir es in der Regel in viele ungleichartige Theile zerlegen, ein Gestein in verschiedene Mineralien, die Pflanzen und Thiere in einzelne Organe, die wieder aus verschiedenen Bildungselementen, Zellen u. s. w. zusammengesetzt sind. Aber diese Zertheilung hat ihre Grenze; wir kommen zuletzt auf Materien, die mechanisch nicht weiter in ungleichartige Theile zerlegt werden können. Diese letzten Bestandtheile, die Stoffe, aus welchen die Naturkörper bestehen, zu untersuchen und zu beschreiben ist die Aufgabe der Chemie; diese ist also die elementarste und fundamentalste aller beschreibenden Naturwissenschaften.

Andererseits ist aber die Chemie auch ein Theil der Naturlehre. Die Naturerscheinungen, welche sich unserer Beobachtung darbieten, sind fast ausnahmslos ebenfalls zusammengesetzt;

*) Der Ursprung des Namens »Chemie« oder »Chymie« ist nicht sicher bekannt.

der Ausbruch eines Vulkanes, ein Erdbeben, ein Gewitter, ein Feuer, das Leben und Wachsen von Pflanzen und Thieren, so wie unzählige andre Vorgänge setzen sich zusammen aus verschiedenen Einzelerscheinungen wie Licht, Wärme, Schall, Elektricität, Verdunstung und Niederschlag und anderen Zustandsänderungen. Diese elementaren Vorgänge, aus denen sich die Naturerscheinungen zusammensetzen, sind Gegenstand der Naturlehre im engeren Sinne, welche ihrerseits zerfällt in die Physik und die Chemie. Aufgabe der Physik ist es, diejenigen elementaren Vorgänge zu erforschen und auf ihre Ursachen zurückzuführen, welche an den Dingen vor sich gehen, ohne diese in ihrer stofflichen Natur wesentlich zu verändern. Die Chemie hat diejenigen Veränderungen zu erforschen, welche der Stoff selbst erleidet, durch welche die stoffliche Natur wesentlich verändert wird. Die Chemie ist also die Wissenschaft vom Stoffe und seinen Aenderungen.

§ 2. **Eigenthümlichkeiten der chemischen Vorgänge.** Die mannichfaltigen stofflichen Aenderungen der Naturkörper, wie z. B. die Bildung organischer Substanz in den Pflanzen, die vielseitigen Veränderungen der Pflanzen- und Thierstoffe, sowohl in der Natur wie durch die Kunst der Menschen, die Gährung, die Fäulnis, die Verbrennung, ferner die Gewinnung von Metallen aus Erzen, die Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln, von Arzeneien, Farbstoffen und ungezählten anderen Materialien, alle diese Aenderungen des Stoffes vollziehen sich seit ungemessener Zeit vor den Augen der Menschen und grossentheils auf deren Wunsch und Veranlassung, und doch sind sie Jahrtausende hindurch der gesammten Menschheit räthselhaft geblieben und sind auch jetzt noch dem grössten Theile selbst der gebildeten Welt so gut wie unverständlich. Diese Eigenthümlichkeit der chemischen Erscheinungen, so allgemein verbreitet, so häufig und alltäglich und doch so schwer ihrem ursächlichen Zusammenhange nach erkennbar zu sein, liegt in ihrem eigenen Wesen selbst. Ein oder mehre Stoffe werden unter gewisse Bedingungen gebracht, z. B. erwärmt, beleuchtet, gestossen oder geschlagen, oder auch scheinbar keiner besonderen äusseren Einwirkung ausgesetzt und erleiden eine gänzliche Umwandlung ihrer Natur. Schwefel verbrennt und statt seiner erscheint ein stechend riechendes Gas; Steinkohlen werden erhitzt und liefern Leuchtgas; Erze mit Kohle geschmolzen geben Metalle; Eisen rostet an der Luft; geschmolzenes Blei verwandelt sich in Glätte, ein unscheinbares Pulver, das im Kohlenfeuer wieder zu Blei wird. Solche und tausend ähnliche Vorgänge haben etwas geheimnisvolles, wunderbares. Während es bei den meisten physikalischen Erscheinungen, z. B. der Bewegung eines fallenden Körpers, eines gebrochenen oder zurückgeworfenen Lichtstrahles, der Erwärmung oder Abkühlung, Elektrisirung oder Magnetisirung, den

Wirkungen der Magnete auf einander u. dergl. m., nicht allzuschwierig ist, ihren ganzen Verlauf mit der Beobachtung zu verfolgen, sehen wir bei den chemischen Vorgängen in der Regel Anfang und Ende unvermittelt neben einander, ohne den zwischen ihnen liegenden Verlauf erkennen zu können. Dadurch konnte es geschehen, dass die Chemie Jahrtausende hindurch, trotz vieler auf ihre Förderung verwandter Mühe, nichts war als ein Haufwerk von Recepten und unklaren Zauberformeln, und dass sie sogar neben einer hoch entwickelten Physik noch Jahrhunderte in einem Zustande verharren konnte, der sie kaum des Namens einer Wissenschaft würdig machte.

§ 3. **Methode der Forschung.** Der hohe Stand der Entwickelung, zu dem in unseren Tagen die Naturwissenschaft gelangt ist, wurde bekanntlich durch consequente Anwendung der Methode der Induction erreicht. Nach derselben werden die vielen einzelnen unserer Wahrnehmung sich darbietenden Thatsachen zunächst so geordnet, dass verwandtes und analoges zusammengestellt und verglichen wird. Diese Vergleichung ergiebt Regeln und Gesetze, welche wir Schritt für Schritt zu erweitern und zu verallgemeinern oder, wo es nöthig ist, zu beschränken und schärfer zu bestimmen bemüht sind. Doch die Kenntnis solcher Regeln allein genügt dem menschlichen Geiste nicht; er verlangt den Grund, die Ursache derselben zu kennen. Aber diese Erkenntnis kann nicht durch die Beobachtung gewonnen werden, sondern sie ist ein Erzeugnis unseres Verstandes, der aus dem Zusammenhange der wahrgenommenen Thatsachen auf die sie erzeugenden und bedingenden Ursachen schliesst. Die Erkenntnis des ursächlichen Zusammenhanges der Erscheinungen ist daher etwas subjectives, und stets bleibt es fraglich, ob und wie weit sie sich mit der objectiven Welt zu decken vermag. Zu erforschen, bis zu welchem Grade dies der Fall sei, ist eine zweite Aufgabe der Wissenschaft. Zur Lösung derselben nehmen wir zunächst vermuthungsweise und mehr oder weniger willkürlich für jede Gruppe von Erscheinungen eine gewisse Ursache an, stellen eine Hypothese auf, und ziehen, zunächst ganz abgesehen von den Thatsachen, alle Folgerungen, welche sich aus dieser Annahme logisch entwickeln, »deduciren« lassen. Diese Entwickelung bezeichnen wir als die Theorie der betreffenden Vorgänge. Eine Vergleichung der Ergebnisse derselben mit den beobachteten Thatsachen ist das einzige Mittel zur Beurtheilung der Richtigkeit und Berechtigung der zu Grunde gelegten Hypothese und der aus ihr entwickelten Theorie. So lange Beobachtung und Theorie übereinstimmen, dürfen wir letztere für berechtigt, jedoch nicht für absolut und unfehlbar richtig halten. Bleibt die Uebereinstimmung aus, so ist entweder die Beobachtung fehlerhaft, oder die Hypothese falsch, oder die Entwickelung der Theorie enthält Fehler, welche

aufgesucht und berichtigt werden müssen. Durch die Beobachtung widerlegte Hypothesen und Theorien sind zu verwerfen und zu verlassen; zweifelhaft gewordene können oft noch mit Nutzen beibehalten werden, so lange sie die Uebersicht über die Masse der Beobachtungen zu erleichtern vermögen. Niemals aber dürfen wir auch die best bestätigte Theorie für absolute Wahrheit halten; hohe Wahrscheinlichkeit ist das höchste, was wir erreichen.

Solche durch die Erfahrung bestätigte Hypothesen sind z. B. die Annahme Newton's, dass die Himmelskörper mit einer im umgekehrten Quadrate ihrer Entfernungen wirkenden wechselseitigen Anziehung begabt seien; die Hypothese von Huyghens, dass das Licht eine Wellenbewegung des Aethers sei; die Annahme von Daniel Bernoulli und R. Clausius, dass der luftförmige Zustand in lebhafter geradlinig fortschreitender Bewegung sehr kleiner Theilchen bestehe, und manche andre mehr.

Fragen wir nun aber, bis zu welcher Grenze der Erkenntnis eine glückliche Hypothese und eine richtige Theorie uns zu führen vermögen, so finden wir, dass wir zufrieden sein müssen, wenn wir mit ihrer Hülfe den ursächlichen Zusammenhang und die nothwendige Aufeinanderfolge der Erscheinungen so weit erkennen und verfolgen können, bis wir auf gewisse Grössen stossen, welche im Wechsel der Dinge sich nicht mit verändern, welche also »den ruhenden Pol« bilden »in der Erscheinungen Flucht«. Diese unveränderlichen Grössen bezeichnen wir als »Constanten«. Sie können reale Grössen sein oder auch nur Verhältnisse und Beziehungen solcher Dinge, Zahlen und Maasse, Längen, Raumgrössen und Zeiten. Zu dem gebräuchlichen Begriffe einer »Constanten« gehört auch nicht nothwendig, dass sie absolut unveränderlich sei, sondern es genügt uns, wenn sie nur in den gerade untersuchten Vorgängen keine wahrnehmbare Veränderung erleidet. Demnach sind die Constanten, bis auf welche wir eine bestimmte Gruppe von Erscheinungen zurück verfolgen, nicht nothwendig die Grenzen unserer Erkenntnis, sondern können selbst wieder Gegenstand unserer Forschung werden, wenn wir die Bedingungen aufsuchen, unter denen sie veränderlich sind, und damit sie auf neue Constanten höherer Ordnung zurückführen. Wie weit wir aber auch in der Erkenntnis vordringen, immer bleibt die Zurückführung auf Constanten die Aufgabe der Forschung; und wir sind zufrieden, wenn es uns gelingt, die Erscheinungen aus den gegebenen Constanten und den wandelbaren Bedingungen, unter denen sie zu einander in Beziehung treten, so abzuleiten, dass sie als deren nothwendige Folge erscheinen.

§ 4. Entwickelung chemischer Theorien. In der Chemie ist die inductive Methode verhältnismässig spät zur Geltung gekommen. Erst am Ende des siebzehnten und besonders

im achtzehnten Jahrhunderte wurden die bekannten Thatsachen unter allgemeine Gesichtspunkte geordnet und eine consequente Eintheilung der Stoffe in brennbare und nicht brennbare, unverbrannte und verbrannte durchgeführt. Aber die Hypothese, welche man sich über die Ursache des Unterschiedes beider grosser Körperklassen bildete, indem man in den brennbaren einen besonderen Brennstoff, das sogenannte »Phlogiston« annahm, in dessen Entweichen der Vorgang der Verbrennung bestehen sollte, war falsch und der Berichtigung bedürftig, wenn gleich ihr ein erst später klar gewordener Sinn inne wohnte. Was damals Phlogiston genannt wurde, deckt sich ungefähr mit dem heutigen Begriffe der potentiellen Energie, der freilich auf wesentlich anderer Grundlage ruht.

Unter der etwa hundert Jahre währenden Herrschaft der phlogistischen Theorie wurde auf inductivem Wege der zunächst noch angezweifelte allgemeine Satz von der Unzerstörbarkeit und Unerzeugbarkeit der Materie gefunden, der seinerseits zu Folgerungen führte, welche die Phlogistonlehre unhaltbar erscheinen liessen und ihre Verdrängung durch die von Lavoisier aufgestellte Verbrennungstheorie bewirkten. Nach dieser besteht das Wesen der Verbrennung nicht im Entweichen des Phlogistons, sondern in einer Verbindung der brennbaren Körper mit einem Bestandtheile der atmosphärischen Luft, dem Sauerstoffe, welche wir seitdem als »Oxydation« bezeichnen. Das mit dieser Theorie beginnende Zeitalter der quantitativen Chemie legte das Schwergewicht auf die Erforschung der Gewichtsverhältnisse, in welchen die einzelnen Stoffe sich mit einander vereinigen, und eröffnete damit ein ganz neues Arbeitsfeld, das rasch eine ungeahnte Ausdehnung gewonnen hat.

Die wichtigste Folge dieser Wendung war die Befestigung der Erkenntnis, dass bei den chemischen Veränderungen der Stoffe wirklich nichts gewonnen noch verloren wird, vielmehr stets, wenn sich Stoffe verbinden, das Gewicht der Verbindung genau gleich ist der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile. Mittelst dieses Erfahrungssatzes ist die früher sehr schwierige Frage, welche von mehren aus einander entstehenden Stoffen als Verbindungen, welche als deren Bestandtheile anzusehen seien, leicht zu beantworten. Wenn z. B. Eisen geglüht und geschmiedet Hammerschlag liefert oder an feuchter Luft liegend verrostet, so wird es schwerer; folglich hat es etwas aufgenommen und nicht, wie man früher glaubte, etwas verloren. Der aufgenommene Stoff ist Sauerstoff, sein Gewicht ist genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Metall bei seiner Verwandlung in Oxyd (Hammerschlag, Rost) erfahren hat. Folglich ist das Oxyd die Verbindung und das Metall ihr Bestandtheil, während man noch im vorigen Jahrhunderte das umgekehrte annahm. In dieser Weise hat erst die

»quantitative Chemie« eine sichere Unterscheidung zwischen Elementarstoffen und ihren Verbindungen durchzuführen vermocht und damit eine Strenge der Forschungsmethoden möglich gemacht, von der frühere Jahrhunderte keine Ahnung hatten.

Seither sind immer mehr, im ganzen gegen siebzig Stoffe gefunden worden, welche wir bis jetzt nicht weiter zerlegen können, die wir daher zunächst und bis zum Beweise des Gegentheiles als unveränderlich in ihrer stofflichen Natur, daher als die Fundamentalconstanten der Chemie zu betrachten haben. Es ist Aufgabe der chemischen Wissenschaft zu erforschen, nach welchen Gesetzen aus diesen Elementen die Verbindungen entstehen, und wie deren Eigenschaften und Verhalten durch die Natur der Elemente bestimmt werden.

§ 5. **Stoechiometrische Gesetze.** Die weitere Erforschung der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen führte zu der von Jeremias Benjamin Richter begründeten und benannten Wissenschaft der »Stoechiometrie«*) oder »chemischen Messkunst«, deren wichtigste Grundzüge ungefähr gleichzeitig auch Proust entdeckte. Die von letzterem gefundene Thatsache, dass bestimmte chemische Verbindungen stets nach ganz bestimmten sich gleich bleibenden Gewichtsverhältnissen aus ihren Bestandtheilen zusammengesetzt seien, stiess auf lebhaften Widerspruch von Seiten des hoch angesehenen Cl. L. Berthollet; und Richters viel weiter gehende Lehren über die Gesetze, nach welchen sich Säuren und Basen zu Salzen vereinigen, blieben lange ohne Anerkennung, ja, fast ohne Beachtung. Ihren Inhalt, soweit er richtig war, zur Geltung gebracht zu haben ist das grosse Verdienst von J. J. Berzelius, der dabei sehr wesentlich durch eine von John Dalton aufgestellte Hypothese unterstützt wurde.

Das von Richter gefundene, von Berzelius bestätigte und erweiterte stoechiometrische Grundgesetz besagt, dass alle eigentlich chemischen, d. h. mit wesentlicher Aenderung der stofflichen Natur verbundenen Vorgänge zwischen bestimmten Massen oder Gewichten der betheiligten Stoffe stattfinden, sei es, dass ein Stoff in mehre andere zerfällt oder sich aus ihnen bildet, sei es, dass verschiedene Stoffe einen Theil ihrer Bestandtheile austauschen.

Bildet sich z. B. Wasser aus seinen Bestandtheilen, so vereinigen sich stets 7,98 Gewichtstheile Sauerstoff mit 1 Gewichtstheile Wasserstoff, niemals mehr noch auch weniger; und genau im gleichen Verhältnisse treten die beiden Bestandtheile auf, wenn Wasser zerlegt wird. Aehnlich verhalten sich alle anderen Stoffe, Elemente wie Verbindungen, indem sie sich nur nach

*) τὰ στοιχεῖα, die Bestandtheile; μέτρον, das Maass.

ganz bestimmten Gewichtsmengen vereinigen oder in diese zerfallen.

Es kommt jedoch häufig vor, dass sich die Stoffe nicht nur in einem, sondern in mehren Verhältnissen verbinden; aber diese verschiedenen Verhältnisse bilden dann rationale Vielfache von einander. Diese empirisch gefundene Regel wird als das Gesetz der multiplen Proportionen bezeichnet. So giebt es noch eine zweite Verbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxyd, das auf einen Gewichtstheil Wasserstoff. 15,96 Gew. Th. Sauerstoff, d. i. doppelt so viel als das Wasser enthält. Man kann zwar auch Mischungen aus diesen beiden Oxyden des Wasserstoffes herstellen, deren Sauerstoffgehalt zwischen denen des Wassers und des Superoxydes liegt; doch sind solche Mischungen keine chemische Verbindungen, sondern nur mechanische Gemenge, deren Eigenschaften sich aus denen beider Gemengtheile zusammensetzen, weil die Mischung ohne die für chemische Verbindungen charakteristische Aenderung der stofflichen Natur erfolgt.

Der Stickstoff liefert eine noch grössere Mannichfaltigkeit von Oxyden, in welchen auf 1 Gew. Th. Stickstoff:

0,5696, 1,1392, 1,7088, 2,2784, 2,8480 Gew. Th. Sauerstoff

enthalten sind. Diese Quantitäten stehen unter einander im Verhältnis wie die ganzen Zahlen 1, 2, 3, 4, 5.

Die Verhältniszahlen, nach welchen sich die Stoffe verbinden, werden als »Verbindungsgewichte« oder auch als »stoechiometrische Quantitäten« bezeichnet. Sie haben die sehr merkwürdige Eigenschaft, dass sie nicht nur für je zwei Elemente, sondern ganz allgemein für alle gelten, was folgende Beispiele erläutern mögen. Auf 1 Gew. Th. Kupfer kommen im rothen Kupferoxyde 0,1263, im schwarzen 0,2526 Gew. Th. Sauerstoff, d. i. doppelt so viel wie in jenem. Die Schwefelverbindungen desselben Metalles enthalten auf 1 Th. Kupfer Schwefelmengen, welche unter einander ebenfalls im Verhältnis von 1 : 2 stehen, nämlich im Schwefelkupfer 0,5062 und im s. g. Halbschwefelkupfer 0,2531 Th. Schwefel. Wird letztere Quantität Schwefel verbrannt, so verbindet sie sich mit 0,2526 Gew. Th. Sauerstoff, d. i. genau der Quantität, welche im schwarzen Kupferoxyde auf 1 Theil Metall kommt. Die für Kupfer und Schwefel und für Kupfer und Sauerstoff gefundenen Verbindungsgewichte gelten also auch für die Verbindung, welche Sauerstoff und Schwefel unter sich eingehen. Dieselbe Regel gilt für alle beliebigen anderen Elemente. Sie lässt sich allgemein in folgender Weise aussprechen:

Kennen wir für eine Reihe chemischer Elementarstoffe die Gewichtsverhältnisse, in welchen sie sich mit einem und demselben anderen Stoffe verbinden,

so stellen diese Verhältniszahlen entweder unmittelbar auch diejenigen Mengen dar, in welchen sie sich untereinander vereinigen, oder diese Mengen sind einfache rationale Vielfache jener Verhältnisse. Sind demnach A, B, C, D, $\cdots$ die Verbindungsgewichte, in welchen sich verschiedene Elemente mit irgend einer bestimmten Menge eines anderen verbinden, so lässt sich jede Verbindung dieser Elemente ihrer quantitativen Zusammensetzung nach darstellen durch einen Ausdruck der Form

$$n \cdot A + n_1 \cdot B + n_2 \cdot C + n_3 \cdot D + \cdots,$$

wo n, n_1, n_2, n_3, $\cdots$ ganze und meistens nicht sehr grosse Zahlen bezeichnen.

Die Grössen A, B, C etc. sind die Grundconstanten der Stoechiometrie.

§ 6. **Atomistische Hypothese.** Die stoechiometrischen Gesetze sind rein empirische, auf dem Wege der Induction gefundene und durch tausendfache Erfahrung bestätigte Regeln, welche unabhängig von jeder Hypothese Geltung haben und behalten. Da aber der menschliche Geist hinter jeder Regelmässigkeit und Gesetzmässigkeit eine Ursache vermuthet und sogar verlangt, durch welche jene bedingt und bestimmt wird, so ist er wenig geneigt, das Bestehen einer solchen Regel anzuerkennen, wo er eine Ursache derselben nicht aufzufinden vermag.

Demgemäss fanden auch die stoechiometrischen Gesetze, die wir jetzt für eine der wichtigsten auf dem Gebiete der Naturwissenschaft jemals gemachten Entdeckungen halten, anfangs weder Anerkennung noch Beachtung, bis John Dalton, durch seine Untersuchungen auf dieselben Gesetze geführt, eine einleuchtende Erklärung für sie auffand.

Dalton untersuchte u. a. zwei gasförmige Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff und fand, dass das sogenannte schwere Kohlenwasserstoffgas, das jetzt Elayl oder Aethylen genannt wird, genau halb soviel Wasserstoff auf dieselbe Menge Kohlenstoff enthalte wie das leichte, das Sumpf- oder Grubengas. Zur Erklärung dieser und ähnlicher an den Oxyden des Stickstoffes gemachter Beobachtungen zog er eine alte, viel umstrittene Hypothese herbei, indem er annahm, dass alle Elemente aus sehr kleinen, nicht weiter zerlegbaren Theilchen von bestimmtem Gewichte, den »Atomen«*), beständen, durch deren Aneinanderlagerung sich die chemischen Verbindungen bildeten.

Diese Hypothese war durchaus nicht neu. Schon vor mehr als zwei Jahrtausenden haben die griechischen Philosophen sehr lebhaft darum gestritten, ob die Materie den von ihr eingenom-

*) ἡ ἄτομος, das untheilbare sc. Theilchen.

menen Raum vollständig erfülle, also continuirlich zusammenhänge, oder ob sie aus einzelnen sehr kleinen, räumlich getrennten Theilchen bestehe, denen wegen der ihnen zugeschriebenen Untheilbarkeit der Name der Atome beigelegt wurde. Während Demokrit und zahlreiche andere diese hypothetischen Atome zur Grundlage ihrer naturphilosophischen Systeme machten und aus deren Eigenschaften und ihren sehr lebhaften Bewegungen die Wandlungen des ganzen Weltalls zu erklären suchten, konnten sich andere, namentlich Aristoteles, mit der Vorstellung eines leeren Raumes zwischen den Atomen nicht befreunden und bevorzugten daher die Vorstellung, dass der ganze Raum von Materie continuirlich erfüllt sei. Dieser Zwiespalt der Meinungen hat sich vom Alterthum durch das Mittelalter bis zu unserer Zeit fortgesetzt, dürfte aber jetzt zu Gunsten der Atomistik entschieden sein.

Dalton scheint sich um diesen Streit nicht viel gekümmert zu haben. Er nahm die atomistische Hypothese auf, weil sie mit vollkommener Leichtigkeit und Ungezwungenheit die Thatsache zu erklären erlaubt, dass die Elemente sich nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden, und dass, wenn dieselben Elemente dies in verschiedenen Verhältnissen thuen, diese Verhältnisse rationale Vielfache von einander sind. Man braucht nur anzunehmen, dass alle Atome jedes einzelnen Elementarstoffes von gleichem Gewichte seien, dass aber dieses Gewicht von Element zu Element im Verhältnis der stoechiometrischen Quantitäten wechsele. Ist A das Gewicht eines Atomes irgend eines Elementes, B das eines zweiten, so ist ersichtlich, dass eine Verbindung aus einem Atome des ersten und einem des zweiten, also $A + B$, genau halb soviel vom zweiten enthält wie eine andere Verbindung aus $A + 2B$ u. s. w. Da aber alle Theilchen einer solchen Verbindung die gleiche Zusammensetzung haben, so enthält auch jede beliebige Anzahl derselben, folglich jede willkürlich gewählte Quantität dieses Stoffes die Bestandtheile in demselben Verhältnis wie das einzelne Theilchen, d. h. im Verhältnisse der Gewichte der Atome oder rationaler Vielfache derselben. Damit erhalten die rein empirisch gefundenen stoechiometrischen Verhältnisse eine ausserordentlich einleuchtende Erklärung.

Es ergiebt sich daraus sofort, dass wir bei Annahme der atomistischen Hypothese zwar nicht die absoluten, wohl aber die relativen Gewichte der Atome aus den stoechiometrischen Zahlen herleiten können, sobald wir nur wissen, in welcher relativen Zahl die Atome in jeder Verbindung enthalten sind. Das schwarze Kupferoxyd z. B. enthält auf 1 Gew. Th. Sauerstoff 3,959 Gew. Th. Kupfer. Können wir nun auf irgend eine Art nachweisen, dass in diesem Oxyde ebenso viele Atome Metall wie Sauerstoff enthalten sind, so folgt, dass die Gewichte

der Atome dieser beiden Elemente zu einander in demselben Verhältnisse 1 : 3,959 stehen müssen, in welchem die Bestandtheile im Oxyde enthalten sind, ein Kupferatom also 3,959 mal so schwer ist als ein Sauerstoffatom. Denn dies Gewichtsverhältnis bleibt stets das gleiche, mögen sich je ein, oder je tausend Atome jedes Elementes mit ebenso vielen des anderen verbinden.

§ 7. **Bezeichnungen.** Dalton stellte sich die Atome als kleine Kugeln vor und bildete sie auch als solche ab, indem er in kleine Kreise Zeichen einfügte, durch welche er die Atome verschiedener Elemente unterschied. Es bedeutete bei ihm z. B.:

○	⊙	⦶	●	⊕	⊗
1 At. Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Schwefel	Phosphor.

Die Atome der Metalle wurden durch Kreise bezeichnet, in welche die Anfangsbuchstaben der Namen eingeschrieben wurden. Berzelius liess die Kreise als unbequem weg und führte als Bezeichnung für die Atome der Elemente allgemein die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen ein, die ebenso wie die Daltonschen Zeichen neben einander geschrieben wurden, um auszudrücken, dass diese Atome mit einander verbunden, aneinander gelagert gedacht würden. Diese Bezeichnungsart ist allgemein angenommen worden.

Die Anzahl der Atome wurde durch vorgesetzte oder als Indices oben oder unten angehängte Ziffern angegeben, ein doppeltes Atom von Berzelius durch den jetzt wieder ausser Gebrauch gekommenen durchstrichenen Anfangsbuchstaben des Namens bezeichnet. Demnach haben wir z. B. für zwei Atome Wasserstoff (Hydrogenium) folgende Zeichen:



von welchen gegenwärtig das zweite am häufigsten gebraucht wird.

§ 8. **Einheit der Atomgewichte.** Die vorstehenden Betrachtungen (§ 6) ergeben, dass wir aus den stoechiometrischen Zahlen nicht die Gewichte der Atome selbst herleiten, sondern nur ermitteln können, in welchem Verhältnisse sie zu einander stehen, wie viel mal das eine schwerer oder leichter ist als das andere. Es ist aber dies für die Entwickelung der chemischen Theorie auch vollkommen genügend, da diese der Kenntnis der absoluten Gewichte der einzelnen Atome nicht bedarf. Wie man irgend eine Mischung verschiedener Stoffe ebensowohl nach Pfunden oder Lothen wie nach Grammen u. s. w. angeben kann, so lässt sich selbstverständlich auch die Zusammensetzung jeder chemischen Verbindung in beliebigen Gewichtseinheiten ausdrücken; sogar in einer ihrem absoluten Werthe nach unbekannten. Nehmen wir demgemäss das Gewicht eines Atomes

eines bestimmten Elementes zur Einheit, so können wir mittelst der stoechiometrischen Zahlen alle anderen durch dieses eine ausdrücken und erhalten so für jedes derselben eine Zahl, welche angiebt, wie vielmal schwerer es ist als jenes zur Einheit gewählte.

Der sehr zweckmässige Vorschlag Dalton's, das leichteste aller Atome, das des Wasserstoffes, zur Einheit zu nehmen, ist gegenwärtig allgemein angenommen, nachdem lange Zeit nach dem Vorgange von Wollaston und Berzelius aus gewissen praktischen Gründen das Atomgewicht des Sauerstoffes als Einheit gebraucht wurde. Natürlich fallen die Atomgewichtszahlen sehr verschieden aus, je nachdem man sie durch das eine oder das andere dieser Elemente ausdrückt. Ist der Wasserstoff das Maass der anderen, so werden die Atomgewichtszahlen der übrigen Elemente in dem Maasse grösser, wie die Einheit kleiner ist, als wenn man das grössere Sauerstoffatom zum Maasse der anderen wählt; ebenso wie man grössere Zahlen erhält, wenn man eine Entfernung nach Fussen statt nach Metern misst oder nach Kilometern statt nach Meilen. Da aber etliche Atomgewichte kleiner gefunden wurden als das des Sauerstoffes, so nahm Wollaston zur Vermeidung von Bruchzahlen den zehnten Theil eines Sauerstoffatomes zur Einheit und Berzelius sogar ein Hundertstel desselben, so dass ein Atom Sauerstoff = 10 oder = 100 gesetzt wurde. Die auf diese Einheit bezogenen Atomgewichtszahlen, die sich z. Th. bis auf mehr als tausend Einheiten beliefen, sind gegenwärtig ganz ausser Gebrauch gekommen.

§ 9. **Ermittelung der Atomgewichte aus den stoechiometrischen Zahlen.** Wie schon in § 6 angegeben wurde, vermögen wir aus der analytisch oder synthetisch gefundenen Zusammensetzung einer chemischen Verbindung die relativen Werthe der Atomgewichte nur unter der Voraussetzung zu berechnen, dass die Anzahl der mit einander verbundenen Atome bekannt sei. Diese ist aber unserer unmittelbaren Beobachtung ganz unzugänglich und kann daher nur auf Grund mehr oder weniger wahrscheinlicher Hypothesen festgestellt werden.

Aus der Zusammensetzung des Wassers aus 7,98 Gew. Th. Sauerstoff auf 1 Gew. Th. Wasserstoff folgt nicht, dass die Atomgewichte dieser Elemente im Verhältnisse dieser Zahlen ständen, sondern nur, dass das Gewicht sämmtlicher in einer beliebigen Quantität Wasser enthaltenen Wasserstoffatome zu dem Gewichte der mit ihnen verbundenen Sauerstoffatome sich wie diese Zahlen verhalte, dass also

$$n \cdot H : m \cdot O = 1 : 7,98$$

sei, wo n und m ganze, zunächst unbekannte Zahlen bedeuten; denn die atomistische Hypothese sagt uns nur, dass in jeder

Verbindung eine gewisse Anzahl ganzer Atome des einen Stoffes mit einer bestimmten Anzahl ganzer Atome des anderen verbunden sei, also in obigem Beispiel nH mit mO. Wie gross oder wie klein aber die Zahlen n und m sein mögen, darüber wissen wir zunächst gar nichts. Es ist aber eine sehr wichtige Aufgabe der theoretischen Chemie, die Anzahl der in den verschiedenen Verbindungen anzunehmenden Atome zu bestimmen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist gleich mit der Aufstellung der Atomtheorie in Angriff genommen, ihre Möglichkeit aber wiederholt ernsthaft bestritten worden. Erst nachdem der Streit der Meinungen etwa ein halbes Jahrhundert gedauert, sind wir endlich dahin gelangt behaupten zu können, dass wir zwar nicht mit absoluter Sicherheit, aber doch mit höchster Wahrscheinlichkeit die Anzahl der in den verschiedenen Verbindungen mit einander vereinigten Atome zu bestimmen im Stande sind.

§ 10. **Erste Versuche zur Feststellung der Atomgewichte.** Auf den ersten Blick könnte es am einfachsten erscheinen, das Gewichtsverhältnis, nach welchem sich zwei Elemente verbinden, gleich als das ihrer Atomgewichte anzusehen. Dies ist aber schon darum nicht möglich, weil sich viele Elemente nach mehr als einem Verhältnisse verbinden. Während z. B. in dem schwarzen Oxyde des Kupfers auf 1 Gew. Th. Sauerstoff 3,959 Gew. Th. Kupfer enthalten sind, kommen im rothen auf dieselbe Menge 7,918 Gew. Th., also genau doppelt soviel. Es bleibt demnach im Zweifel, ob man das Atomgewicht dieses Metalles 3,959 oder 7,918 mal so schwer annehmen will als das des Sauerstoffes. Beide Annahmen erscheinen zunächst zulässig. Nach der ersten erhalten wir die Formeln:

für das schwarze Oxyd: $CuO = 3,959 + 1$
für das rothe Oxydul: $Cu_2O = 7,918 + 1$,

nach der zweiten dagegen:

für das schwarze Oxyd: $CuO_2 = 7,918 + 2$
für das rothe Oxydul: $CuO = 7,918 + 1$.

Die erstere Annahme ist die jetzt geltende; durch sie wurde die anfangs von Berzelius gemachte zweite verdrängt.

Dalton empfahl möglichste Einfachheit und nahm dem entsprechend in vielen Verbindungen nur je ein Atom jedes Bestandtheiles an, wo wir jetzt die Annahme einer Mehrzahl für richtiger halten, z. B.

	Gewichtsverhältnis	Formeln nach Dalton	Formeln nach Berzelius
Wasser:	1 : 7,98	HO	H_2O
Ammoniak:	1 : 4,67	HN	H_3N
Aethylen:	1 : 5,985	HC	H_4C_2

Während also nach Dalton's Ansicht die Atomgewichte des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenstoffes sich zu einander und zu dem des Wasserstoffes verhalten würden wie:

$$O : N : C : H = 7{,}98 : 4{,}67 : 5{,}985 : 1,$$

folgt aus der von Berzelius gemachten Annahme die Beziehung:

$$O : N : C : H = 15{,}96 : 14{,}01 : 11{,}97 : 1,$$

indem die Gewichtsmengen, welche Dalton als Atomgewichte ansah, bei Sauerstoff und Kohlenstoff nur die Hälfte, beim Stickstoffe gar nur ein Drittel der von Berzelius angenommenen Atomgewichte ausmachen.

§ 11. **Chemische Aequivalente.** Um eine einheitliche Bezeichnung zu ermöglichen, schlug schon im Anfange unseres Jahrhunderts Wollaston vor, man möge, ohne sich um die doch hypothetisch bleibenden Atomgewichte zu streiten, durch die chemischen Zeichen die experimentell bestimmbaren Aequivalente darstellen. Als aequivalent oder gleichwerthig betrachtet man aber solche Quantitäten verschiedener Stoffe, welche nahezu oder völlig dieselbe Wirkung auszuüben vermögen. Der Ausdruck wurde ursprünglich von solchen Quantitäten Säuren gebraucht, welche eine und dieselbe Menge einer Base zu neutralisiren vermögen, und umgekehrt auch von den gleiche Säuremengen neutralisirenden, d. h. ihre sauren Eigenschaften völlig aufhebenden Basen; später aber dehnte man ihn auf die verschiedensten Stoffe und auch auf die Elemente aus. Es versteht sich dabei von selbst, dass kein Element irgend einem anderen völlig gleichwerthig sein kann, sondern nur in gewisser Hinsicht, namentlich in der Fähigkeit, mit einer bestimmten Menge eines dritten Stoffes sich zu verbinden, oder sie in einer Verbindung zu ersetzen.

Als Aequivalentgewichte der Elemente bezeichnet man demnach die einander in dieser Hinsicht gleichwerthigen Quantitäten und bezieht dieselben in der Regel, wie die Atomgewichte, auf einen Gewichtstheil Wasserstoff als Einheit. Es sind daher die Aequivalentgewichte der Elemente diejenigen Quantitäten derselben, welche entweder dieselben Verbindungen einzugehen vermögen, welche ein Gewichtstheil oder ein Atom Wasserstoff eingeht, oder auch selbst sich mit einen Gewichtstheil oder Atom Wasserstoff verbinden können. Erstere Definition gilt besonders für die Metalle und Halbmetalle, letztere für die Nichtmetalle, weil nur letztere sämmtlich befähigt sind, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, erstere dagegen meistens nicht.

Nach dieser Definition lassen sich die Aequivalentgewichte leicht experimentell bestimmen. Es verbinden sich mit 1 Gew. Th. Wasserstoff:

19,06	Gew. Th.	Fluor		7,98	Gew. Th.	Sauerstoff
35,37	» »	Chlor		15,99	» »	Schwefel
79,76	» »	Brom		39,48	» »	Selen
126,54	» »	Jod		62,50	» »	Tellur

4,67	Gew. Th.	Stickstoff		2,99	Gew. Th.	Kohlenstoff
10,32	» »	Phosphor		7,08	» »	Silicium
24,97	» »	Arsen				
39,87	» »	Antimon				

Ein Gewichtstheil Wasserstoff wird aus seinen Verbindungen verdrängt und ersetzt durch nachstehend aufgeführte Mengen verschiedener Metalle. Von leichten Metallen:

7,01	Gew. Th.	Lithium		4,54	Gew. Th.	Beryllium
23,00	» »	Natrium		12,15	» »	Magnesium
39,03	» »	Kalium		19,95	» »	Calcium
85,2	» »	Rubidium		43,65	» »	Strontium
132,7	» »	Caesium		68,45	» »	Baryum
9,01	» »	Aluminium				

Von schweren Metallen treiben folgende Quantitäten je 1 Gew. Wasserstoff aus dem Wasser, dem Chlorwasserstoff etc. aus und ersetzen denselben direkt oder indirekt:

27,4	Gew. Th.	Mangan		37,8	Gew. Th.	Indium
27,94	» »	Eisen		55,85	» »	Kadmium
29,3	» »	Kobalt		59,4	» »	Zinn
29,3	» »	Nickel		103,2	» »	Blei
32,55	» »	Zink		107,66	» »	Silber
				203,7	» »	Thallium

Die in diesen beiden Tafeln aufgeführten Quantitäten der Metalle haben demnach die Fähigkeit, die in den ersten Tafeln aufgeführten Mengen nicht metallischer Elemente z. B. 35,37 Gew. Th. Chlor oder 7,98 Gew. Th. Sauerstoff u. s. w. zu binden.

Man erhält aber ganz andere Zahlen für die Aequivalentgewichte mancher Metalle, wenn man unmittelbar die Quantitäten derselben bestimmt, welche sich mit dem Aequivalentgewichte des Sauerstoffes (7,98 Th.) oder des Chlores (35,37 Th.) u. s. w. verbinden.

Erhitzt man z. B. Eisen in Chlorgas, so wird das Aequivalentgewicht von 35,37 Th. Chlor nicht von 27,94 Th., sondern von der nur $^2/_3$ so grossen Quantität von 18,63 Th. Eisen gebunden. Bei der Oxydation des metallischen Eisens werden 7,98 Gew. Th. oder 1 Aeq. Sauerstoff, je nach der Temperatur und anderen äusseren Umständen, entweder von 18,63 oder auch von 20,95 Th. Eisen aufgenommen. Wir erhalten also drei verschiedene Zahlen für das Aeq. Gew. des Eisens.

Aehnlich ist es bei den meisten anderen Elementen; aber immer stehen die auf verschiedenen Wegen gefundenen Aequivalentgewichte zu einander in einem rationalen Verhältnisse, also im Verhältnisse ganzer Zahlen. So haben wir z. B. für das Eisen:

$$18{,}63 : 20{,}95 : 27{,}94 = \frac{2}{3} : \frac{3}{4} : 1 = 8 : 9 : 12.$$

Wir können daher, wenn wir willkürlich eine dieser Zahlen, z. B. 27,94, als das wirkliche Aequivalentgewicht dieses Metalles annehmen, die Zusammensetzung aller seiner Verbindungen durch dieses ausdrücken.

Das Chlorür enthält: 27,94 Th. Eisen auf 35,37 Th. Chlor oder 1 Aeq. auf 1 Aeq. Das Chlorid dagegen 18,63 Th. Eisen auf dieselbe Menge Chlor, d. i. $^2/_3$ Aeq. auf 1 Aeq. oder 2 Aeq. Eisen $= 2 \cdot 27{,}94$ auf 3 Aeq. Chlor $= 3 \cdot 35{,}37$.

Das Oxydul enthält auf 1 Aeq. Sauerstoff = 7,98 Th. 1 Aeq. Eisen oder 27,94 Th.; das Oxyd dagegen $\frac{2}{3} \cdot 27{,}94 = 18{,}63$ oder 2 Aeq. Metall auf 3 Aeq. Sauerstoff und endlich das Magneteisen 3 auf 4 Aeq.; denn es ist:

$$3 \cdot 27{,}94 : 4 \cdot 7{,}98 = 20{,}95 : 7{,}98.$$

Man kommt also stets mit der Annahme eines einzigen Aequivalentgewichtes aus; aber es erwies sich bald sehr schwierig herauszufinden, welches von diesen verschiedenen Aequivalentgewichten denn als das eigentliche und hauptsächlichste zu betrachten und durch das chemische Zeichen des Elementes darzustellen sei. Längere Zeit ist dies mit den in der ersten Tafel der Nichtmetalle enthaltenen geschehen; die Zahlen der zweiten sind aber nie in wirklichen Gebrauch gekommen. Dagegen hat man für die Metalle die Aequivalentgewichte lange Zeit den in den Tafeln angegebenen Werthen entsprechend angenommen, jedoch meist mit Ausnahme des Berylliums und Aluminiums.

§ 12. **Elektrolytische Aequivalente.** Um zu einer einheitlichen, von Willkür möglichst freien Bestimmung der Aequivalentgewichte zu gelangen, wurde das von Michael Faraday entdeckte und nach ihm benannte elektrolytische Gesetz benutzt. Faraday fand, dass wenn ein elektrischer Strom durch einen sogenannten Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten, d. i. einen nur unter eigener Zersetzung leitenden Stoff, hindurch geht, die zerlegte Quantität dieses Stoffes stets der durchgegangenen Elektricitätsmenge oder der Stromintensität proportional ist.

Lässt man nun einen und denselben Strom durch zwei verschiedene solche Elektrolyte gehen, so sind die abgeschiedenen

Bestandtheile beider einander aequivalent, elektrisch wie chemisch.

Um unter Anwendung dieses Gesetzes die Aequivalentgewichte der Elemente zu bestimmen, hat man nur nöthig, irgend welche Verbindungen derselben durch einen Strom zu zerlegen, welcher gleichzeitig eine Wasserstoffverbindung durchströmt, und experimentell zu ermitteln, welches Gewicht des betreffenden Elementes gleichzeitig mit einem Gewichtstheile Wasserstoff abgeschieden wird. Auf diesem Wege wurden im ganzen besser übereinstimmende Zahlen erhalten als durch die chemische Analyse überhaupt; doch ergaben sich auch hier für verschiedene Metalle verschiedene Werthe, je nach der Natur und Zusammensetzung der angewandten Verbindungen, z. B.

für	Kupfer	31,59	und	63,18
»	Quecksilber	99,9	»	199,8
»	Eisen	18,63	»	27,94.

Zudem stiess man noch auf das Hindernis, dass die Verbindungen vieler Elemente die Elektricität gar nicht leiten und daher auch nicht zersetzt werden. Es hat daher die Bestimmung der Aequivalente durch die Elektrolyse auch nicht consequent durchgeführt werden können.

§ 13. **Krystallographische Aequivalenz, Isomorphismus.** Im Jahre 1819 machte Eilhard Mitscherlich die sehr wichtige Entdeckung des Isomorphismus, welche ebenfalls von Berzelius und anderen Forschern zur Bestimmung der Aequivalenz benutzt wurde. Mitscherlich fand, dass gewisse Elemente andere in ihren Verbindungen ersetzen und vertreten können, ohne dass dadurch die Krystallform der Verbindung eine wesentliche Aenderung erlitte. Man nennt diese Verbindungen sowohl wie die in ihnen sich gegenseitig vertretenden Elemente gleichgestaltig oder isomorph und zwar auch dann, wenn die Elemente im isolirten Zustande nicht gleiche Krystallform zeigen. Die Vertretung geschieht stets nach stoechiometrischen Quantitäten, so dass jede Menge eines Elementes eine ganz bestimmte Menge eines anderen als krystallographisch aequivalent oder gleichwerthig vertritt oder ersetzt, während die übrigen Bestandtheile der Verbindung ganz ungeändert bleiben. Solche isomorphe Verbindungen haben die Fähigkeit, in der Weise zusammen zu krystallisiren, dass sie in beliebigem Verhältnis gemischt einheitliche Krystalle bilden. Bekannte Gruppen solcher isomorpher Verbindungen sind z. B. die Alaune, die Vitriole und deren Doppelsalze, ferner phosphorsaure und arsensaure Salze und mancherlei andre mehr.

Leider hat man bis jetzt kein Element gefunden, das mit Wasserstoff isomorph wäre, so dass eine unmittelbare Beziehung

der krystallographischen Aequivalente auf dieses sonst als Maass der übrigen benutzte Element nicht ausführbar ist.

Geht man aber von dem auf einem der anderen angegebenen Wege gefundenen Aequivalentgewichte eines mit anderen isomorphen Elementes aus, so kann man zunächst die diesem krystallographisch aequivalenten Mengen der mit ihm isomorphen Elemente ermitteln. Finden sich unter letzteren wieder solche, die noch mit anderen Isomorphismus zeigen, so kann man schrittweise weiter gehen und die Aequivalente einer grossen Zahl von Elementen bestimmen.

Das Kalium z. B. ist isomorph mit Rubidium, Caesium und Thallium und zwar wird das in § 11 angegebene Aequivalentgewicht von 39,03 Gew. Th. Kalium isomorph vertreten durch 85,2 Th. Rubidium, 132,7 Th. Caesium, und in manchen Verbindungen auch durch 203,7 Th. Thallium, welch' letztere Quantität wieder mit 113,6 Th. Indium isomorph ist.

Ob auch das Natrium mit dem Kalium im strengen Sinne isomorph sei, ist nicht ganz zweifellos, da zwar manche einander analoge Verbindungen beider Elemente gleiche Krystallgestalt besitzen, in der Regel aber nicht mit einander krystallisiren. Dürfen indess die beobachteten Fälle gleicher Krystallform als Isomorphismus gedeutet werden, so sind jenen 39,03 Th. Kalium 23,00 Th. Natrium aequivalent und diesen wieder 7,01 Th. Lithium und 107,66 Th. Silber.

Das Aequivalent des Silbers wird aber seinerseits isomorph vertreten durch 63,18 Th. Kupfer, welch' letzteres Element der grossen Gruppe der Vitriolmetalle angehört und isomorph ersetzbar ist durch

58,6 Th. Nickel,	54,8 Th. Mangan,
58,6 » Kobalt,	65,1 » Zink,
55,88 » Eisen,	24,3 » Magnesium.

Von diesen Elementen sind einerseits die vier letzten, wenn nicht alle, isomorph mit

39,91 Th. Calcium und andererseits

das Eisen mit

27,04 Th. Aluminium und 52,0 Th. Chrom;

das Calcium aber wieder mit

87,3 Th. Strontium, 136,9 Th. Baryum,
206,4 » Blei.

In einigen Verbindungen ist das Zink durch 111,5 Kadmium ersetzbar.

Von diesen metallischen Elementen gestatten Chrom und Mangan den Uebergang zu den Halbmetallen und Nichtmetallen,

indem ihre an Sauerstoff reichsten Verbindungen mit den Sauerstoffsalzen jener gleiche Krystallform besitzen und zwar die Chromate und Manganate oder chromsauren und mangansauren Salze mit den Sulfaten, Seleniaten und Telluraten oder den Salzen der Schwefel-, Selen- und Tellursäure, sowie mit denen der Molybdän- und der Wolframsäure, und die Permanganate oder übermangansauren Salze mit den Perchloraten oder überchlorsauren Salzen. Aus diesen Isomorphieen ergeben sich weiter folgende krystallographische Aequivalentgewichte:

31,98 Th. Schwefel,	95,9 Th. Molybdän,
78,87 » Selen,	183,6 » Wolfram,
125,0 » Tellur,	35,37 » Chlor.

Mit dem Chlor sind isomorph

79,76 Th. Brom, 126,53 Th. Jod,
und wahrscheinlich auch 19,06 » Fluor.

Ausser diesen so auf einander bezogenen giebt es noch einige grössere Gruppen von unter einander isomorphen Elementen, die aber mit den vorigen schwer in Beziehung zu bringen sind.

Mit dem Phosphor sind in den Sauerstoffsalzen einerseits Vanadin und andererseits Arsen isomorph; mit dem Arsen wieder in den Oxyden das Antimon und mit diesem in einigen Verbindungen das Wismuth. Im isolirten Zustande sind Arsen, Antimon und Wismuth auch mit dem Tellur isomorph. Wir können aber selbstverständlich das krystallographische Aequivalent nur aus dem Isomorphismus der Verbindungen ableiten, nicht aber aus dem der Elemente, weil uns hier die ungeändert bleibenden Bestandtheile fehlen, mit welchen die einander vertretenden Quantitäten der Elemente die isomorphen Verbindungen bilden.

Wenn aber die in gewissen Mineralien angenommene isomorphe Vertretung des Tellurs und des Schwefels durch Arsen und Antimon wirklich statthat, so ergeben sich noch folgende Krystall-Aequivalente:

30,96 Th. Phosphor,	51,1 Th. Vanadin
74,9 » Arsen,	119,6 » Antimon
208,9 » Wismuth.	

Eine andere isomorphe Gruppe bilden Silicium, Titan, Zirconium, Thorium und Zinn, durch letzteres in Beziehung stehend zu der Gruppe der Platinmetalle, Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, welche wieder unter sich isomorph sind. Durch den etwas zweifel-

haften Isomorphismus des Titans mit dem Eisen lassen auch sie sich mit den anderen Gruppen in Bezug bringen und geben nachstehende Aequivalente:

28,33	Th.	Silicium,	90,4	Th.	Zirconium,
48,01	»	Titan,	232,0	»	Thorium,

118,8 Th. Zinn,

194,3	Th.	Platin,	106,3	Th.	Palladium,
192,5	»	Iridium,	102,7	»	Rhodium,
190,3	»	Osmium,	101,4	»	Ruthenium.

Die so gefundenen krystallographischen Aequivalentgewichte sind zwar z. Th. etwas unsicher bestimmt, weil einige der zu ihrer Herleitung benutzten Beziehungen zweifelhaft sind. Sie haben aber den grossen Vorzug, dass man für jedes Element nur ein einziges Aequivalentgewicht erhält und nicht mehre, wie nach den vorher besprochenen Vergleichungen.

Es hat daher alsbald nach der Entdeckung des Isomorphismus Berzelius die krystallographischen Aequivalentgewichte geradezu als die Atomgewichte angesehen, jedoch mit Ausnahme einiger weniger Fälle, in denen er die Atomgewichte nach der elektrolytischen Aequivalenz bestimmte (namentlich K, Na, Li, Ag). Diese Identificirung der krystallographischen Aequivalente mit den Atomen hat in der That etwas sehr einleuchtendes. Denkt man sich einen Krystall als ein regelmässiges Gebäude zusammengesetzt aus den kleinen Theilchen des Stoffes, den Molekeln, die ihrerseits wieder aus einer ganz bestimmten Anzahl von Atomen regelmässig gebildet sind, so versteht es sich leicht, dass der ganze Bau in seiner Ordnung und Gestalt erhalten bleibt, wenn man in jedem dieser Theilchen je einen Baustein, ein Atom durch ein anderes, ähnlich gestaltetes von gleicher Grösse ersetzt. Dies wird um so verständlicher, als die Erfahrung gezeigt hat, dass die einander vertretenden krystallographischen Aequivalente, trotz der oft grossen Verschiedenheit ihrer Gewichte, nahezu gleichen Raum einnehmen.

Indessen ist eine Reihe von Fällen aufgefunden worden, in welchen die Annahme einer Vertretung Atom für Atom ausgeschlossen erscheint. So wird z. B. in ungezählten Verbindungen das Aequivalent des Kaliums (39,03 Th.) so vollkommen isomorph vertreten durch 14,01 Th. Stickstoff und 4 Th. Wasserstoff, dass man an den Verbindungen kaum die geringste Verschiedenheit wahrzunehmen im Stande ist. Demgemäss wird schon seit Mitscherlich's ersten Entdeckungen angenommen, dass ein Atom Kalium isomorph vertreten werde durch eine aus einem Stickstoffatome ($N = 14{,}01$) und vier Wasserstoffatomen ($4H = 4$) bestehende Gruppe, das »zusammengesetzte Radical« Ammonium ($NH_4 = 18{,}01$). Wenn dies aber in einem

Falle möglich ist, so kann es vielleicht öfter vorkommen, dass mehre Atome ein einzelnes vertreten. Muss man aber dies zugeben, so wird die ganze Grundlage der Betrachtung zweifelhaft.

Ausserdem hat die Bestimmung der Atomgewichte aus dem Isomorphismus noch die schwache Seite, dass sie manche Elemente auslassen muss und unter diesen sogar den Wasserstoff. Dies hat zur Folge, dass die Atomgewichte nur mittelst ganz willkürlicher Annahmen auf die Einheit bezogen werden können. In der That sind wir oben willkürlich davon ausgegangen, das Aequivalentgewicht des Kaliums sei 39,03 gegenüber dem Wasserstoffe. Hätten wir es halb oder, wie es Berzelius that, doppelt so gross angenommen, so würden wir auch für alle anderen Elemente halb oder doppelt so grosse Zahlen erhalten haben, ohne dass man deren Unrichtigkeit erweisen könnte.

§ 14. **Thermische Aequivalente.** Gleichzeitig mit Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus fanden im Jahre 1819 zwei französische Forscher, Dulong und Petit, eine einfache gesetzmässige Beziehung zwischen einer anderen physikalischen Eigenschaft der Elemente, der Wärmecapacität oder specifischen Wärme im starren Zustande und den chemischen Verbindungsgewichten der Elemente. Je grösser letzteres, desto kleiner fanden sie die specifische Wärme, so dass beide Grössen einander nahezu umgekehrt proportional, ihr Produkt also nahezu gleich für alle untersuchten Elemente sich ergab. Um dieses Gesetz hervortreten zu lassen, mussten Dulong und Petit die Verbindungsgewichte einiger Elemente etwas anders annehmen, als es bis dahin geschehen war. Obwohl diese Aenderungen nicht gleich den allgemeinen Beifall fanden, sind sie doch später, von einigen kleinen Irrthümern abgesehen, angenommen worden, und alle späteren Bestimmungen der Wärmecapacität haben das Gesetz von Dulong und Petit bestätigt. Es ist nun sehr wichtig und von grosser Tragweite geworden, dass dieses Gesetz zu denselben Zahlen führt wie der Isomorphismus, jedoch mit derselben Schwierigkeit, dass auch hier die Beziehung auf Wasserstoff z. Z. nicht ausführbar ist, da der Wasserstoff im starren Zustande nicht untersucht werden konnte. Nehmen wir aber irgend welche der im vorigen § angegebenen krystallographischen Aequivalentgewichte und multipliciren jedes mit der specifischen Wärme des Elementes, so erhalten wir für alle nahezu dasselbe Produkt. Dieses hat eine sehr einfache physikalische Bedeutung. Da die specifische Wärme diejenige Wärmemenge darstellt, welche erforderlich ist, um die Gewichtseinheit des betreffenden Stoffes um einen Grad zu erwärmen, so stellt jenes Produkt diejenige Wärmemenge dar, welche verbraucht wird, um das Aequivalentgewicht um einen Grad zu erwärmen. Das Gewicht, welches durch sie um einen Grad (1° C.) erwärmt wird, nennen wir das »thermische Aequivalentgewicht«. Sehen wir

dieses als das Atomgewicht an, so ist jenes Produkt die von einem Atome aufgenommene Wärme, die »Atomwärme«, und es ist leicht verständlich und leicht zu merken, dass jedes Atom eines beliebigen Elementes gerade soviel Wärme aufzunehmen im Stande ist wie jedes beliebige andre. Damit erhält nun das Gesetz eine sehr einfache Form: die Atomwärme aller Elemente ist nahezu gleich.

Dieses Gesetz gilt ausnahmslos für alle eigentlichen (dehnbaren) Metalle und für fast alle Halbmetalle (spröde, aber metallisch glänzende Elemente), ausserdem aber auch für die meisten Nichtmetalle. Nachstehende Tafel enthält in der ersten Spalte die Namen der Elemente, in der zweiten unter c deren specifische Wärme im starren Zustande, bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit, in der dritten das thermische Aequivalent oder das thermische Atomgewicht A und in der vierten das Produkt beider, die Atomwärme, A · c. Für die meisten Elemente ist die specifische Wärme bestimmt zwischen dem Siedpunkte des Wassers und mittlerer Temperatur, bei einzelnen, die sehr leicht schmelzen, bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes, weil nahe ihren Schmelzpunkten die meisten Stoffe abnorm grosse Werthe der Wärmecapacität ergeben.

Element	sp. W. c	At. Gew. A	Atomwärme A . c	Element	sp. W. c	At. Gew. A	Atomwärme A . c
Lithium . .	0,941	7,01	6,6	Ruthenium .	0,061	101,4	6,2
Natrium . .	0,293	23,00	6,7	Rhodium. .	0,058	102,7	6,0
Magnesium .	0,250	24,3	6,1	Palladium .	0,059	106,35	6,3
Aluminium .	0,214	27,0	5,8	Silber . . .	0,057	107,66	6,1
Phosphor .	0,174	30,96	5,4	Kadmium .	0,054	111,5	6,0
Schwefel . .	0,178	31,98	5,7	Indium . .	0,057	113,6	6,5
Kalium . .	0,166	39,03	6,5	Zinn. . . .	0,055	118,8	6,5
Calcium . .	0,170	39,91	6,8	Antimon . .	0,051	119,6	6,1
Titan . . .	0,129	48,0	6,2	Tellur . . .	0,048	125,0	6,0
Chrom. . .	0,121	52,0	6,3	Jod	0,054	126,54	6,8
Mangan . .	0,122	54,8	6,7	Lanthan . .	0,045	138	6,2
Eisen . . .	0,114	55,88	6,4	Cer	0,045	139,9	6,3
Kobalt . . .	0,107	58,6	6,3	Wolfram . .	0,033	183,6	6,1
Nickel . . .	0,108	58,6	6,4	Osmium . .	0,031	190,3	6,1
Kupfer. . .	0,095	63,2	6,0	Iridium . .	0,032	192,5	6,3
Zink. . . .	0,094	65,1	6,1	Platin . . .	0,032	194,3	6,3
Gallium . .	0,079	69,9	5,5	Gold . . .	0,032	196,7	6,4
Germanium	0,077	72,3	5,6	Quecksilber	0,032	199,8	6,4
Arsen . . .	0,081	74,9	6,1	Thallium. .	0,033	203,7	6,8
Selen . . .	0,076	78,87	6,0	Blei	0,031	206,4	6,4
Brom . . .	0,084	79,76	6,7	Wismuth .	0,030	208,9	6,3
Zirconium .	0,066	90,4	6,0	Thorium . .	0,028	231,9	6,4
Molybdän .	0,072	95,9	6,9	Uran . . .	0,028	238,8	6,6

Die Atomwärme zeigt sich in dieser Tafel nicht ganz übereinstimmend für alle Elemente; doch schwanken ihre Werthe

nur zwischen 5,4 und 6,9. Bei den gewählten Einheiten der specifischen Wärme und der stoechiometrischen Quantitäten können wir nun die Regel auch so darstellen, dass wir als thermisches Aequivalent oder Atom diejenige stoechiometrische Quantität bezeichnen, welche mit der specifischen Wärme multiplicirt ein der Zahl 6 nahe kommendes Produkt liefert. Würde man auf andere Einheiten beziehen, z. B. auf die specifische Wärme des festen Wassers, des Eises, oder auf ein anderes Aequivalent statt auf das des Wasserstoffes, so würde man natürlich andere Zahlen erhalten. Als man das Atomgewicht des Sauerstoffes noch = 100 setzte, schwankte die Atomwärme um die Zahlen 38 bis 40.

Es ist nun leicht ersichtlich, dass aus der Beziehung, dass die Atomwärme nahezu constant:

$$A \cdot c = \text{const.} = 6{,}3 \text{ etwa}$$

ist, sich A oder c angenähert berechnen lässt, wenn eine von beiden Grössen bekannt ist.

§ 15. **Ausnahmen.** Sucht man aber auf diesem Wege das thermische Aequivalent solcher Elemente zu berechnen, deren specifische Wärme bekannt ist, so erhält man zuweilen Werthe, welche nicht wohl die Atomgewichte sein können. Für den aus reinem Kohlenstoff bestehenden Diamant fand z. B. Regnault die specifische Wärme c = 0,147 und für den Graphit, eine andere Modification desselben Elementes, c = 0,198. Das chemische Aequivalentgewicht des Kohlenstoffes ist aber, wie schon in § 11 angegeben, = 2,9925. Das Atomgewicht muss also entweder dieser Zahl selbst oder einem rationalen Vielfachen derselben entsprechen; es muss also, wenn wir der Kürze wegen 2,9925 = a setzen, die Beziehung gelten:

$$A = n \cdot a,$$

wo n eine ganze Zahl bedeutet, und ferner:

$$c \cdot A = c \cdot n \cdot a = 6{,}3 \text{ etwa.}$$

Setzen wir nun der Reihe nach n = 1, 2, 3 u. s. w., so erhalten wir für

Diamant		Graphit	
n	n · a · c	n	n · a · c
1	0,44	1	0,59
2	0,88	2	1,18
. . . .	. . . .	. . . .	. . . .
10	4,40	10	5,92
11	4,84	11	6,52
12	5,28	12	7,11
13	5,72	13	—
14	6,12	14	—

Nach der spec. Wärme des Diamantes würde man also das Atomgewicht des Kohlenstoffes etwa zu

$$13 \cdot a = 38,90 \text{ oder } 14 \cdot a = 41,89$$

und nach der des Graphites zu

$$10 \cdot a = 29,92 \text{ oder } 11 \cdot a = 32,92$$

annehmen müssen. Ganz abgesehen von diesem Mangel an Uebereinstimmung, würden Atomgewichte dieser Grösse zu ganz ungeheuerlichen Formeln für die zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffes führen und daher ganz unannehmbar sein.

Der Kohlenstoff bildet zwar den äussersten Fall, in welchem das Gesetz zunächst keine Geltung hat. Doch reihen sich diesem Elemente noch einige andere an, namentlich Bor, Silicium und Beryllium; auch Phosphor und Schwefel geben keine gut stimmenden Zahlen.

Man wusste nun schon lange, dass die specifische Wärme, also auch die Atomwärme, mit der Temperatur veränderlich ist; aber erst H. F. Weber kam durch eine aufmerksame Vergleichung aller vorliegenden Beobachtungen auf den Gedanken, es möchte bei den die Ausnahme bildenden Elementen diese Veränderlichkeit so gross sein, dass das bei Temperaturen unterhalb 100° C. nicht geltende Gesetz bei höheren Temperaturen Geltung erlangte. Weber prüfte diese Vermuthung an Kohlenstoff, Bor und Silicium und fand sie bestätigt; dasselbe ergaben später Beobachtungen von Nilson und Pettersson sowie von Humpidge für Beryllium. Die specifischen Wärmen dieser Elemente steigen anfangs sehr rasch, dann langsamer mit der Temperatur und werden bei höheren Wärmegraden nahezu constant. Die für letztere gefundenen Werthe entsprechen ziemlich gut dem Gesetze von Dulong und Petit. Die kleinsten einem Gewichtstheile Wasserstoff aequivalenten stoechiometrischen Quantitäten dieser vier Elemente sind für

Kohlenstoff: 2,99, Bor: 3,63, Silicium: 7,08, Beryllium: 4,55,

die Atomgewichte müssen also rationale Vielfache dieser Zahlen sein. Von diesen geben die unter A aufgeführten mit den specifischen Wärmen bei höheren Temperaturen multiplicirt nachstehende Werthe der Atomwärme.

	c	A	A.c
Beryllium	0,621 bei 500° C	9,1	5,64
Bor.	0,5*) » 600° C	10,9	5,5
Kohlenstoff	0,459 » 980° C	11,97	5,51
Silicium	0,203 » 230° C	28,3	5,74

*) Durch Extrapolation aus den Beobachtungen berechnet. Bei 233° wurde c = 0,366 gefunden.

Die Werthe von A genügen leidlich der Regel von Dulong und Petit; doch ist es wohl unzweifelhaft, dass diese nicht sicher zu ihnen geführt haben würde, wären sie nicht auch auf anderen Wegen gefunden worden.

Alle dem Gesetze nicht streng folgenden, eine zu kleine Atomwärme zeigenden Elemente haben kleine Atomgewichte und sind meist nichtmetallischer Natur, während für Atomgewichte, welche mindestens 36 bis 40 mal so gross sind als das des Wasserstoffes, die Regel stets zutrifft. Ergiebt sich daher aus der specifischen Wärme ein verhältnissmässig kleines Atomgewicht, so ist Vorsicht geboten, und namentlich ist die Wärmecapacität auf ihre etwaige Veränderlichkeit mit der Temperatur zu untersuchen.

§ 16. **Wärmecapacität der Atome in Verbindungen.** Die Regel von Dulong und Petit behält ihre Gültigkeit auch, wenn die Elemente Verbindungen mit einander eingehen, so dass die Wärmecapacität einer Verbindung im starren Zustande nahezu dieselbe ist wie die Summe der Capacitäten ihrer Bestandtheile. So ist z. B.

$$\begin{aligned} \text{für Silber: } & A \cdot c = 107{,}66 \cdot 0{,}056 = 6{,}1 \\ \text{für Jod: } & A \cdot c = 126{,}54 \cdot 0{,}054 = 6{,}8 \\ & \text{zusammen} = 12{,}9. \end{aligned}$$

Die specifische Wärme des aus gleich viel Atomen beider Elemente zusammengesetzten Jodsilbers (AgJ) ist: $c = 0{,}061$. Multipliciren wir diese Zahl mit der Summe der Atomgewichte, so erhalten wir die Capacität der durch die Formel AgJ dargestellten stoechiometrischen Quantität:

$$c\,(Ag + J) = 0{,}061 \cdot (107{,}66 + 126{,}54) = 14{,}3$$

also nur wenig grösser als die Summe der Capacitäten der Bestandtheile.

Ebenso haben wir für Bromsilber:

$$\begin{aligned} Ag \cdot c &= 107{,}66 \cdot 0{,}056 = 6{,}1 \\ Br \cdot c &= 79{,}76 \cdot 0{,}084 = 6{,}7 \\ \hline Ag + Br &= 187{,}42 \qquad\qquad 12{,}8 \end{aligned}$$

und

$$(AgBr)\,c = 187{,}42 \cdot 0{,}074 = 13{,}9.$$

Die aus zwei thermischen Aequivalenten oder Atomen zusammengesetzten stoechiometrischen Quantitäten dieser Stoffe, AgJ und AgBr nehmen also bei der Erwärmung um einen Grad etwa 13 Wärmeeinheiten, d. i. doppelt soviel als ein einzelnes Atom auf. Verbindungen aus drei thermischen Atomen haben

dagegen eine Capacität von etwa 3mal 6,4, d. i. 19 oder 20 Wärmeeinheiten. So haben wir z. B. für Brom- und Jodblei:

$$c \cdot (Pb + 2\,Br) = 0{,}0533\ (206{,}4 + 2 \cdot \ \ 79{,}76) = 19{,}5$$
$$c \cdot (Pb + 2\,J) \ \ = 0{,}0427\ (206{,}4 + 2 \cdot 126{,}54) = 19{,}6$$

während die Summe der Atomwärmen der Elemente

$$6{,}4 + 2 \cdot 6{,}7 = 19{,}8$$
$$6{,}4 + 2 \cdot 6{,}8 = 20{,}0$$

ausmacht.

Diese Regelmässigkeiten kann man benutzen, um die thermischen Aequivalente auch solcher Elemente zu bestimmen, welche der unmittelbaren Beobachtung nicht zugänglich sind. Wären z. B. die specifischen und Atomwärmen von Brom und Jod nicht bekannt, so würde man sie angenähert aus den vorstehenden Daten berechnen können.

Mit dem thermischen Atomgewichte des Silbers, Ag = 107,66, verbinden sich 35,37 Gew. Th. Chlor zu 143,03 Gew. Th. Chlorsilber; mit dem des Bleies, Pb = 206,4, dagegen 70,74 Gew. Th. Chlor zu 277,14 Gew. Th. Chlorblei. Multipliciren wir diese Quantitäten mit den zugehörigen Werthen der specifischen Wärme, so erhalten wir die Capacitäten dieser Verbindungen; und bringen wir von diesen die Capacitäten der Metalle, d. h. ihre Atomwärme in Abzug, so stellt der Rest die Wärmecapacität des Chlores dar:

$$\begin{array}{rl} c \cdot 143{,}03 & = 0{,}091 \cdot 143{,}03 = 13{,}0 \\ c \cdot Ag & = 0{,}056 \cdot 107{,}66 = \ \ 6{,}1 \\ \hline \text{Capac. v. 35,37 Th. Chlor} & = \ \ 6{,}9 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} c \cdot 277{,}1 & = 0{,}066 \cdot 277{,}1 = 18{,}3 \\ c \cdot Pb & = 0{,}031 \cdot 206{,}4 = \ \ 6{,}4 \\ \hline \text{Capac. v. 70,74 Th. Chlor} & = 11{,}9. \end{array}$$

Darnach ist das thermische Aequivalent des Chlores = 35,37, und die mit 1 Atom Blei verbundene doppelt so grosse Quantität stellt zwei Atome dar, weil ihre Capacität nahezu 2mal 6 Wärmeeinheiten beträgt.

Das thermische Atom- oder Aequivalentgewicht eines Elementes lässt sich mit Hülfe der specifischen Wärme seiner Verbindungen sogar dann bestimmen, wenn die Atomwärme der mit ihm verbundenen Elemente ebenfalls unbekannt ist, letztere jedoch mit einem anderen Elemente, dessen Atomwärme bekannt ist, eine analoge Verbindung eingehen. So verbinden sich z. B. 11,97 Gew. Th. Kohlenstoff und 47,88 Gew. Th. Sauerstoff mit dem thermischen Aequivalente des Bleies, Pb = 206,4, zu 266,25 Gew.

Th. Weissbleierz, dessen specifische Wärme c = 0,080 ist, die Capacität folglich

$$0{,}080 \cdot 266{,}25 = 21{,}3.$$

Mit denselben Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff verbinden sich

136,9	Th.	Baryum	zu	196,75	Th.	Witherit,	c = 0,109
82,7	»	Strontium	»	147,05	»	Strontianit,	c = 0,145
39,9	»	Calcium	»	99,75	»	Aragonit,	c = 0,206.

Diese Quantitäten haben, nach F. Neumann's Entdeckung, ziemlich genau dieselbe Wärmecapacität wie das Weissbleierz, nämlich:

Witherit:	196,75 · 0,109 = 21,4
Strontianit:	147,05 · 0,145 = 21,3
Aragonit:	99,75 · 0,206 = 20,6.

Wir schliessen daraus, dass die in ihnen enthaltenen Metallmengen ebenfalls die thermischen Aequivalente darstellen, was für das Calcium von Bunsen experimentell bestätigt worden ist.

In dieser Art sind die thermischen Aequivalente von etlichen Elementen bestimmt worden, die im isolirten Zustande nicht untersucht und daher auch in der Tafel auf S. 21 nicht aufgeführt sind, namentlich:

Chlor	Cl	= 35,37
Rubidium	Ru	= 85,2
Strontium	Sr	= 87,3
Baryum	Ba	= 136,9.

Aber auch hier bilden die in § 15 besprochenen Elemente ebenfalls Ausnahmen, indem die Wärmecapacität ihrer Verbindungen kleiner ist, als sie nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome sein sollte. Das gleiche gilt vom Stickstoff, Fluor, Sauerstoff und Wasserstoff.

§ 17. **Beziehungen zwischen Atomgewicht und Gasdichte.** Ausser der Krystallform und der Wärmecapacität wurden schon frühzeitig auch noch andere physikalische Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte herangezogen, da für diese die chemischen allein nicht ausreichen wollten. In erster Linie kam hier die von Gay-Lussac und Alexander von Humboldt um die Wende unseres Jahrhunderts gemachte und von Gay-Lussac weiter verfolgte Entdeckung in Betracht, dass gasförmige Stoffe sich nach einfachen Volumverhältnissen verbinden oder sich gegenseitig zersetzen, vorausgesetzt, dass sie bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessen

werden. Es haben die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elementarstoffe verglichen mit Luft und mit Wasserstoff folgende Dichtigkeiten:

	gegen Luft:	gegen Wasserstoff:
Wasserstoff	0,06926	1
Sauerstoff	1,10563	15,96
Stickstoff	0,9713	14,02
Chlor	2,450	35,37.

Es verbinden sich aber:

			nach Volum:	nach Gewicht:		
Wasserstoff	und	Chlor	1 : 1	1 : 35,37		
»	»	Sauerstoff	2 : 1	1 : 7,98	= 2	: 15,96
»	»	Stickstoff	3 : 1	1 : 4,67	= 3	: 14,01
Sauerstoff	»	»	1 : 1	1 : 0,878	= 15,96	: 14,01
»	»	»	1 : 2	1 : 1,756	= 15,96	: 28,02
»	»	»	2 : 1	1 : 0,439	= 31,92	: 14,01.

Es stehen also die Verbindungsgewichte gasförmiger Elementarstoffe zu einander entweder unmittelbar in demselben Verhältnisse wie ihre Dichtigkeiten oder wie einfache rationale Vielfache derselben. Die einfachste und nächstliegende Annahme ist nun jedenfalls die, dass sich die Atome wie die Dichtigkeiten, d. i. wie die Gewichte gleicher Raumtheile verhalten. Dies kommt darauf hinaus, dass in gleichen Räumen der verschiedenen gasförmigen Elemente bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei. Die Annahme machte Berzelius, im Gegensatze zu Dalton's Auffassung. Als man aber dieselbe auf solche Elemente auszudehnen versuchte, welche erst in höherer Temperatur den Gaszustand annehmen, erhielt man z. B. folgende Dichtigkeiten:

	gegen Luft:	gegen Wasserstoff:
Schwefel	6,62	95,94
Phosphor	4,35	62,8
Arsen	10,4	150,2
Quecksilber	6,93	100.

Hier konnte man die auf Wasserstoff bezogenen Dichtigkeiten nicht als die Atomgewichte annehmen; denn zahlreiche Analogien im Verhalten von Sauerstoff und Schwefel wiesen darauf hin, dass das Atomgewicht des letzteren nur fast genau doppelt so gross als das des ersteren angenommen werden kann; also S = 31,98 und nicht dreimal so gross (95,94). Ebenso ergiebt sich aus den Aehnlichkeiten, welche der Stickstoff in seinen

Verbindungen mit Phosphor und Arsen zeigt, dass, wenn für jenen das Atomgewicht N = 14,01 angenommen wird, dann die des Phosphors und Arsens P = 30,36 und As = 74,9 gesetzt werden müssen, also nur halb so gross, als sie sich aus der Dichte gegen Wasserstoff ergeben würden; denn nur so erhalten die in ihrem Verhalten einander analogen Wasserstoffverbindungen die analogen Formeln NH_3, PH_3 und AsH_3, während mit den doppelten Atomgewichten letztere beiden durch PH_6 und AsH_6 dargestellt würden. Auch gegen die Annahme, dass das Atom des Quecksilbers nur etwa 100mal so schwer sei als das des Wasserstoffes, ergaben sich Gründe, welche Berzelius bestimmten, es 200mal so gross zu setzen. Aehnlich erging es noch einigen anderen aus der Dichte im Dampfzustande hergeleiteten Atomgewichten, während manche, z. B. die für Brom und Jod berechneten, sich der ersten Gruppe von Elementen, dem Chlor etc., sehr wohl anreihten.

§ 18. **Widersprüche unter den verschiedenen Aequivalenzen.** Da nun die verschiedenen Arten von Aequivalenzen, die chemische, die elektrolytische, die krystallographische, thermische und endlich die in den Volumverhältnissen sich ausdrückende, die alle als Hülfsmittel zur Feststellung der Atomgewichte herangezogen wurden, zu sehr verschiedenen Ergebnissen führten, so dass die aus ihnen hergeleiteten Werthe der Atomgewichte bald übereinstimmten, bald ganz aus einander gingen, so ist es begreiflich, dass auch die Ansichten der Chemiker über diese fundamentalen Grössen lange Zeit nicht unter einen Hut zu bringen waren. Es muss aber unsere höchste Bewunderung erregen, dass trotz aller Schwierigkeiten und Zweifel Berzelius mit feinem Takte von den verschiedenen einander wirklich oder auch nur scheinbar widersprechenden Hülfsmitteln bald das eine, bald das andere so zu benutzen verstand, dass die von ihm angenommenen Atomgewichte mit ganz wenigen Ausnahmen auch heute noch in Geltung sind, nachdem sie einige Jahrzehnde hindurch von den von Leopold Gmelin im Anschlusse an Dalton aufgestellten Zahlen fast verdrängt worden waren. Der Sieg der Berzelius'schen Atomgewichte ist allerdings nicht von ihm selbst, sondern merkwürdigerweise zum grossen Theile von seinen heftigsten Gegnern erfochten worden, deren Ansichten er selbst auf das lebhafteste bekämpfte.

Erst nach langem, unendlich verworrenem Streite haben sich die Ansichten so geklärt und gefestigt, dass jetzt zwar hin und wieder noch eine Meinungsverschiedenheit bezüglich eines bestimmten, noch nicht genügend untersuchten Elementes einige Zeit bestehen kann, nicht aber mehr über die Grundsätze, nach welchen die Bestimmung des Atomgewichtes zu erfolgen hat. Diese Regeln zuerst völlig klar gestellt zu haben ist das Verdienst von S. Cannizzaro, dem es 1858 gelang, die scheinbaren

und wirklichen Widersprüche, zu denen man gelangt war, in befriedigender Weise zu lösen.

§ 19. **Avogadro's Hypothese.** Cannizzaro zeigte zunächst, dass man von der zwischen der Dichte im Gas- oder Dampfzustande und den stoechiometrischen Quantitäten thatsächlich bestehenden innigen Beziehung bis dahin einen ganz falschen Gebrauch gemacht habe, obschon bereits im Jahre 1811 der italienische Physiker Amadeo Avogadro die vollkommen richtige Anweisung zu ihrer Benutzung gegeben hatte. Fussend auf der von Gay-Lussac wenige Jahre vorher gemachten Entdeckung, dass die Gase sich nach einfachen Volumverhältnissen verbinden und zersetzen, stellte Avogadro die Hypothese auf, dass alle Gase in gleichen Räumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl Theilchen enthalten, welche jedoch nicht die Atome zu sein brauchen. Er belegte diese Theilchen in seiner französisch geschriebenen Abhandlung mit dem längst gebräuchlichen Namen der »molécules«, von »molecula«, eine kleine Masse, (moles), hergeleitet. Man kann dafür im Deutschen das Wort »Theilchen«, »Massentheilchen» oder auch »die Molekel« gebrauchen. Der leider in Aufnahme gekommene Ausdruck »das Molekül« ist aus dem französischen »la molécule« allen sprachlichen Gesetzen zuwider gebildet.

Die Annahme Avogadro's war eine Hypothese, und zwar nicht die einzig mögliche, jedoch die bei weitem wahrscheinlichste. Gleichwohl fand sie lange Zeit nicht die ihr gebührende Anerkennung, so dass die Schulmeinungen der Chemiker vielfach in schroffem Gegensatze zu ihr verblieben. So hat z. B. ein halbes Jahrhundert lang kaum Jemand daran Anstoss genommen, dass zahlreiche Chemiker fortdauernd der Dalton-Gmelin'schen Ansicht huldigten, das Wasser enthalte auf ein Atom Sauerstoff auch nur ein Atom Wasserstoff, obschon aus dieser Annahme mit Nothwendigkeit folgt, dass 1 Maass Sauerstoff genau doppelt so viele Atome enthalte wie ein gleiches Maass Wasserstoff; denn wenn in jedes Wassertheilchen ebenso viele Atome des einen wie des anderen Bestandtheiles eingehen, so müssen in dem einen Raumtheile Sauerstoff genau so viele Atome enthalten sein, wie in den zwei Raumtheilen Wasserstoff, mit welchen jener zu Wasser verbrennt.

Dass die Hypothese Avogadro's so wenig Beachtung fand, rührte hauptsächlich daher, dass in jener Zeit nicht das Bedürfnis empfunden wurde, sie ausser auf die Elementarstoffe auch auf deren Verbindungen, wie Avogadro gethan, anzuwenden. Man kannte damals nur wenige gasförmige Verbindungen und legte keinen besonderen Werth darauf, ob ihre chemischen Formeln so oder anders geschrieben wurden. Erst gegen die Mitte unseres Jahrhunderts machte sich das Bedürfnis geltend, die

zahlreichen neu entdeckten Verbindungen des Kohlenstoffes, die sogenannten organischen Verbindungen, systematisch zu ordnen, und dazu erschien die halbverschollene Hypothese Avogadro's vorzüglich geeignet. Ihre Anwendung geschah aber zunächst nur in beschränkter Weise, bis C. Gerhardt sie consequent durchführte, jedoch lediglich zum Zwecke der Classification der chemischen Verbindungen.

§ 20. **Physikalische Begründung der Hypothese Avogadro's. Kinetische Gastheorie.** Schon Avogadro selbst hatte darauf hingewiesen, dass die ausserordentliche Gleichartigkeit im physikalischen Verhalten verschiedener Gase, insbesondere die allen gemeinsame gesetzmässige Abhängigkeit ihrer Raumerfüllung und Dichtigkeit von Druck und Temperatur, wie sie das Gesetz von Boyle oder Mariotte und das von Gay-Lussac darstellen, kaum eine andere Annahme zuzulassen schienen, als die, dass alle in gleichen Räumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Theilchen enthielten. Denn wollte man z. B. annehmen, das eine enthielte die doppelte oder dreifache Zahl wie ein anderes, so würde es kaum verständlich sein, warum gerade bei diesem Zahlenverhältnisse die Beziehungen zwischen Dichte, Druck und Temperatur übereinstimmten; während es sehr einleuchtend ist, dass eine gleiche Anzahl Theilchen verschiedener Gase in gleiche Räume eingeschlossen, eine gleiche Druckänderung erfahren, wenn der Raum um einen gleichen Bruchtheil vergrössert oder verkleinert oder die Temperatur um eine gleiche Grösse verändert wird.

Dieser Gedanke Avogadro's hat in der Folge aus der neueren Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie heraus eine sehr entschiedene Bestätigung erfahren. Dieselbe führte zurück zu einer alten Hypothese, welche besonders von Daniel Bernoulli 1738 ausführlich entwickelt worden war. Nach derselben besteht das Wesen des Gaszustandes darin, dass die einzelnen Theilchen der Materie, welche im starren Zustande bestimmte Lagen gegen einander einnehmen, im tropfbar-flüssigen Zustand zwar gegen einander frei beweglich sind, jedoch noch an einander haften, im Gaszustande völlig von einander losgelöst, jedes für sich sich bewegen und mit sehr grosser Geschwindigkeit in geraden Linien den Raum durcheilen, bis sie auf ein anderes Theilchen oder ein sonstiges Hindernis stossen, von dem sie abprallen wie ein elastischer Ball, um in anderer Richtung ihre Bewegung fortzusetzen. Die Summe der Stösse, welche sie auf die getroffenen Körper, z. B. die Wände eines Gefässes ausüben, bildet den Druck des Gases, welcher daher um so grösser ist, je mehr Theilchen sich in einem gegebenen Raume befinden, und je lebhafter sie bewegt sind.

Diese alte Hypothese wurde in den fünfziger Jahren unseres

Jahrhunderts von Krönig, Joule und Clausius neu ersonnen und besonders von Clausius bis in alle Einzelheiten verfolgt und entwickelt. Sie bildet die Grundlage einer Lehre, welche als die Theorie der molekularen Stösse oder gewöhnlich als die kinetische Theorie der Gase bezeichnet wird. Hand in Hand mit der Erfahrung lehrt diese Theorie, dass der von einer beliebigen Gasmasse ausgeübte Druck proportional ist der Summe der lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung aller in der Volumeinheit enthaltenen Theilchen. Unter lebendiger Kraft verstehen wir aber das Produkt aus der Masse des bewegten Körpers und dem halben Quadrate seiner Geschwindigkeit. Wird also die Masse jedes einzelnen Theilchens mit dem halben Quadrate seiner Geschwindigkeit multiplicirt und alle diese Produkte addirt, so erhalten wir eine Summe, welche dem Drucke des Gases proportional ist. Da andererseits dieser nach dem von Gay-Lussac gefundenen Gesetze der Temperatur proportional veränderlich ist, so folgt, dass jene Summe auch der Temperatur des Gases, folglich die Temperatur dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist.

Denken wir uns nun zwei gleich grosse Räume mit zwei verschiedenen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck erfüllt, so ist die Summe der lebendigen Kräfte in beiden Räumen gleich gross. Nehmen wir die Hypothese Avogadro's hinzu, d. h. setzen wir die Anzahl der Theilchen in beiden Gasen gleich gross, so folgt weiter, dass auch der auf ein einzelnes Theilchen in jedem derselben kommende Antheil an lebendiger Kraft durchschnittlich gleich gross ist. Werden jetzt beide Räume mit einander in Verbindung gesetzt, so mischen sich bekanntlich die Gase mit einander, ohne dass eine Aenderung des Druckes oder der Temperatur eintritt, vorausgesetzt, dass die Gase keine chemische Wirkung auf einander ausüben. Auch in dem so entstehenden Gasgemische kommt durchschnittlich auf jedes Theilchen ein gleich grosser Antheil an lebendiger Kraft.

Anders aber gestaltet sich die Sache ohne die Annahme der Hypothese Avogadro's. Machen wir z. B. die Voraussetzung, das eine Gas enthalte im gleichen Raume doppelt so viele Theilchen wie das andere, so kommt auf jedes derselben nur ein halb so grosser Antheil an lebendiger Kraft, weil sich die gleiche Summe derselben auf die doppelte Anzahl vertheilt. Es ist nun vom Standpunkte der Mechanik nicht zu verstehen, wie auch nach der Mischung, trotz häufiger Zusammenstösse der Theilchen, dieser Zustand erhalten bleiben könnte, ohne dass die mit der doppelten lebendigen Kraft ausgestatteten Theilchen den anderen von ihrem Vorrath abgeben würden. Geschähe aber dieses, so könnte die Gleichheit von Druck und Temperatur nicht aufrecht erhalten bleiben, weil beide der lebendigen Kraft

der Theilchen proportional sind. Es führt demnach nur Avogadro's Annahme zu einem nach den Gesetzen der Mechanik verständlichen Ergebnis.

Dies ist einer der gewichtigsten Gründe, welche für die Annahme Avogadro's sprechen, deren Berechtigung denn auch in neuerer Zeit nicht mehr, wie früher, bestritten wird.

§ 21. **Molekulargewichte der Gase.** Mit Hülfe der Avogadro'schen Lehre ist es nun sehr leicht möglich, die Grösse der Molekulargewichte aller beliebigen Gase zu bestimmen. Jedoch gelingt dieses, ebenso wie die Bestimmung der Atomgewichte, zunächst nur nach einem relativen, nicht nach absolutem Maasse. Das Verfahren gründet sich auf die einfache Ueberlegung, dass das Gewicht G einer beliebigen Gasmasse gleich der Summe der Gewichte aller einzelnen in ihr enthaltenen Theilchen ist, dass folglich

$$G = n \cdot m$$

ist, wenn n die Anzahl der Theilchen und m das Gewicht eines einzelnen Theilchens, das »Molekulargewicht« darstellt. Für ein zweites Gas haben wir ebenso:

$$G_1 = n_1 \cdot m_1.$$

In diesen Gleichungen sind zunächst sowohl n, n_1 wie m, m_1 unbekannte Grössen, während sich die Gewichte G, G_1 experimentell bestimmen lassen. Vergleichen wir aber solche Mengen zweier Gase, welche bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Räume erfüllen, so wird nach der Hypothese:

$$n = n_1$$

folglich:

$$G : m = G_1 : m_1$$
$$m_1 : m = G_1 : G.$$

Wir können also das Verhältnis der Molekulargewichte beider Gase aus den experimentell bestimmbaren Gewichten gleicher Räume sehr leicht berechnen. Wählen wir als Maass die Raumeinheit, etwa 1 Liter = 1 Cubikdecimeter oder auch ein Cubikcentimeter, so stellen die Gewichte G und G_1 die Gewichte der Volumeinheit oder die als Dichtigkeiten bezeichneten Grössen d und d_1 dar. Wir können also auch schreiben:

$$m_1 : m = d_1 : d$$

und den Inhalt dieser Gleichungen so aussprechen:

Die Molekulargewichte verschiedener Gase verhalten sich zu einander wie ihre Dichtigkeiten, wenn diese bei gleichem Druck und gleicher Temperatur bestimmt werden.

Dabei ist es gleichgültig, nach welcherlei Maass die Dichtig-

keit gemessen wird. Es ist aber hergebracht, weil bequem, sie alle mit trockener, kohlensäurefreier atmosphärischer Luft oder auch wohl mit trockenem Wasserstoffgas zu vergleichen, wobei stets stillschweigend vorausgesetzt wird, dass die Vergleichung bei Gleichheit des Druckes und der Temperatur geschehe. Unter dieser Voraussetzung kann man obigen Satz auch kürzer dahin formuliren, dass die Molekulargewichte der Gase sich wie ihre Dichtigkeiten verhalten.

§ 22. **Einheit der Molekulargewichte.** Aus denselben Gründen, aus denen man zur Einheit aller Atomgewichte das des Wasserstoffes gewählt hat, bezieht man auch die Molekulargewichte in der Regel auf das dieses Gases. Auf den ersten Blick möchte es nun als das einfachste erscheinen, das Molekulargewicht des Wasserstoffes = 1 zu setzen und die aller anderen Gase auf diese Einheit zu beziehen, d. h. durch die Zahlen darzustellen, welche angeben, wieviel mal sie schwerer sind als Wasserstoffgas. Dies würde unzweifelhaft zulässig sein; weit zweckmässiger und bequemer jedoch ist es, die Gewichte der aus Atomen zusammengesetzten Molekeln auf dieselbe Einheit zu beziehen, durch welche die Atomgewichte gemessen werden, so dass sich die Molekulargewichte unmittelbar als Summen von Atomgewichten darstellen. Dazu ist aber zu wissen nöthig, in welchem Verhältnis das Molekulargewicht des Wasserstoffes zu dessen Atomgewichte steht. Kleiner als letzteres kann es natürlich nicht sein, wohl aber grösser, falls nämlich die Molekel aus mehren Atomen besteht. Dies aber sind wir in der That genöthigt anzunehmen, weil es gasförmige Wasserstoffverbindungen giebt, welche nur halb so viel Wasserstoff enthalten, als sich in einem gleichen Volumen freien Wasserstoffgases befindet.

Wenn sich z. B. ein Volum Wasserstoffgas mit einem Volumen Chlor zu zwei Volumen Chlorwasserstoffgas verbindet, so folgt aus der Annahme Avogadro's, dass je ein Theilchen Wasserstoff mit einem Theilchen Chlor zwei Theilchen oder Molekeln Chlorwasserstoff liefere; denn die zwei Volumina letzteren Gases enthalten nach jener Annahme doppelt so viel Theilchen wie das eine Volumen eines der Bestandtheile, welches in ihre Zusammensetzung eingegangen ist. Folglich kann sich ein Theilchen Wasserstoff und ebenso ein Theilchen Chlor in zwei Hälften spalten, es muss also aus mindestens zwei Atomen bestehen. Weniger kann es nicht enthalten, wohl aber mehr; doch ist für letztere Annahme kein Grund vorhanden, so lange wir keine Verbindung kennen, welche in einem Volumen weniger als ein halbes Volumen Wasserstoff enthielte. Wir setzen daher für das Molekulargewicht des Wasserstoffes:

$$\mathfrak{H} = 2H = H_2 = 2.$$

§ 23. Berechnung der Molekulargewichte. Nach Feststellung dieser Einheit ist nun die Berechnung des Molekulargewichtes jedes beliebigen anderen gasförmigen Stoffes ausserordentlich einfach; denn nach § 21 ist:

$$m : m_1 = d : d_1$$

$$m = \frac{m_1 \cdot d}{d_1}$$

und für $m_1 = \mathfrak{H} = 2, \quad d_1 = 0,06926$

$$m = \frac{2 \cdot d}{0,06926} = 28,876 \cdot d.$$

Es wird also das Molekulargewicht eines beliebigen Gases erhalten durch Multiplikation seiner auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichtigkeit mit der Zahl 28,876.

Noch einfacher stellt sich diese Rechnung, wenn man die Dichtigkeit der Gase nicht mit der der atmosphärischen Luft, sondern gleich mit der des Wasserstoffes vergleicht. Man hat alsdann:

$$m_1 = H_2 = 2 \quad \text{und} \quad \delta_1 = 1$$

folglich: $m = 2 \cdot \delta.$

Diese Rechnung führt zum gleichen Ergebnis wie die vorige; denn zwischen den auf Luft und auf Wasserstoff bezogenen Dichtigkeiten d und δ besteht die Beziehung:

$$d : d_1 = \delta : \delta_1 \qquad d = 0,06926 \cdot \delta$$
$$d : 0,06926 = \delta : 1 \qquad \delta = 14,438 \cdot d.$$

Man würde ohne Zweifel die unmittelbare Vergleichung der Dichtigkeiten der Gase mit der des Wasserstoffes der einfacheren Rechnung wegen bevorzugen, wenn dieselbe nicht grossen experimentellen Schwierigkeiten begegnete. Letztere aber sind der Grund, dass man in der Regel der Vergleichung mit Luft den Vorzug giebt.

Die in obigen Formeln vorkommenden Faktoren 14,438 und 28,876 haben eine sehr einfache Bedeutung. Erstere Zahl stellt das specifische Gewicht, die Dichtigkeit der (trockenen) atmosphärischen Luft bezogen auf Wasserstoff dar; die zweite, doppelt so grosse, den mittleren Werth der Molekulargewichte ihrer Bestandtheile. Es ist nämlich

für Sauerstoff $d = 1,10563, \ \delta = 15,963, \ m = 31,93$
» Stickstoff $d = 0,97137, \ \delta = 14,025, \ m = 28,05.$

Nach Bunsen's Untersuchung enthält aber die Luft in 100 Raumtheilen:

Sauerstoff	20,96	R. Th.
Stickstoff	79,04	» »

Da nun nach Avogadro's Lehre gleiche Raumtheile beider Gase eine gleiche Anzahl von Theilchen enthalten, so folgt, dass unter 10 000 Lufttheilchen sich finden:

2096	Theilchen	Sauerstoff
7904	»	Stickstoff.

Erstere sind schwerer als letztere; das Durchschnittsgewicht eines Lufttheilchens aber ist

$$m = \frac{2096 \cdot 31,93 + 7904 \cdot 28,05}{10\,000} = 28,86$$

sehr nahe übereinstimmend mit obiger Zahl. Diese Zahl hat zwar keine reale Bedeutung, weil kein wirkliches Theilchen dieses Gewicht besitzt; sie ist aber für die Berechnung der Molekulargewichte zweckmässig zu verwerthen, da das Molekulargewicht jedes beliebigen Gases sich zu ihr verhält, wie dessen auf Luft bezogene Dichtigkeit zu 1.

§ 24. **Berücksichtigung der Beobachtungsfehler.** Die auf die eine oder die andre Art berechneten Molekulargewichte bedürfen aber in den meisten Fällen noch einer Berichtigung. Wie alle unsere Beobachtungen sind auch die Bestimmungen der Dichtigkeit der Gase und Dämpfe mit Fehlern behaftet, die z. Th. ziemlich gross sind. Ausserdem kommt in Betracht, dass die Ausdehnung der verschiedenen Gase durch die Wärme und die Abhängigkeit ihres Volumens vom Drucke zwar nahezu, jedoch nicht ganz genau für alle gleich ist.

Es folgt hieraus, dass wenn für zwei Gase die Avogadro'sche Regel bei irgend einer Temperatur und einem bestimmten Drucke genau zutrifft, dies bei anderer Temperatur und anderem Drucke nicht mehr der Fall ist, weil beide Gase ihr Volumen nicht in ganz gleicher Weise ändern. Gleichwohl können wir, da die Abweichungen nur klein sind, die in den vorigen §§ entwickelten Regeln zu einer sehr nahe richtigen Berechnung der Molekulargewichte benutzen und die so gefundenen Werthe berichtigen. Letzteres geschieht auf Grund der Ueberlegung, dass jede Molekel aus Atomen besteht, ihr Gewicht folglich der Summe der Gewichte aller in ihr enthaltenen Atome gleich sein muss.

Es ist z. B. die Dichte des Chlorwasserstoffes zu 1,247 gefunden worden. Die Analyse ergiebt, dass dieses Gas auf 1 Gew.

Th. Wasserstoff 35,37 Gew. Th. Chlor enthält; folglich muss das Molekulargewicht dieser Verbindung entweder

$$m = 1 + 35{,}37 = 36{,}37$$

oder gleich einem Vielfachen dieser Zahl sein, da weniger als ein ganzes Atom jedes Bestandtheiles in der Verbindung nicht enthalten sein kann. Das Produkt aus der Dichte und der Zahl 28,87 ist aber

$$d \cdot 28{,}87 = 1{,}247 \cdot 28{,}87 = 36{,}0$$

stimmt also nahe überein mit der berechneten Summe der Atomgewichte; die Abweichung von derselben ist als Beobachtungsfehler anzusehen und das Molekulargewicht darnach berichtigt $= 36{,}37$ zu setzen.

Das Sumpf- oder Grubengas enthält auf 1 Atom oder 1 Gew. Th. Wasserstoff 2,9925 Gew. Th. Kohlenstoff; es muss also sein Molekulargewicht

$$m = n \cdot (1 + 2{,}9925) = n \cdot 3{,}9925$$

sein, wo n eine ganze Zahl bedeutet, die möglicherweise auch $n = 1$ sein könnte. Die Dichte wurde zu 0,555 gegen Luft gefunden, woraus sich für das Molekulargewicht der Näherungswerth

$$m = 28{,}87 \cdot 0{,}555 = 16{,}02$$

ergiebt. Dieser ist nahezu das Vierfache des kleinsten möglichen Werthes; folglich ist der genaue Werth

$$m = 4 \cdot 3{,}9925 = 15{,}97 = (4 + 11{,}97).$$

Das Molekulargewicht besteht aus vier Atomen oder Gew. Th. Wasserstoff mit 11,97 Gew. Th. Kohlenstoff.

In dieser Weise sind die Molekulargewichte zahlreicher Stoffe, welche ohne Zersetzung zu erleiden verflüchtigt werden können, bestimmt worden.

§ 25. **Bestimmung der Atomgewichte aus den Molekulargewichten.** Die so berechneten Molekulargewichte der Verbindungen bieten nun ein ganz vorzügliches Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente auf Grund der sehr einfachen Ueberlegung, dass eine Molekel nicht weniger als ein ganzes Atom enthalten kann, da ja als Atome diejenigen Massentheilchen bezeichnet werden, welche nicht mehr theilbar, sondern ἄτομοι, untheilbar sind.

Suchen wir für jedes Element die kleinste Menge zu ermitteln, welche in dem Molekulargewichte einer seiner Verbindungen vorkommt, so haben wir damit einen Maximalwerth des Atomgewichtes. Denn diese kleinste Menge

enthält mindestens ein, sie kann aber auch zwei, drei und mehr Atome enthalten. So lange aber keine besonderen Gründe für letztere Möglichkeit sprechen, werden wir berechtigt sein, jene kleinste Menge zunächst einmal als das Atomgewicht anzusehen. Wir werden bald sehen, dass wir der Hülfsmittel nicht ermangeln, die uns hier vor Irrthümern schützen.

In nachstehender Tafel ist eine Anzahl von Stoffen aufgeführt, welche in ihren Molekulargewichten von allen die geringsten Mengen der betreffenden Elemente enthalten. Die erste Spalte zeigt den Namen, die zweite unter d die Dichte, bezogen auf Luft, die dritte das aus dieser berechnete, schon berichtigte Molekulargewicht, die vierte den Gehalt an dem betreffenden Elemente in demselben, die fünfte unter ch. Aeq. das chemische Aequivalentgewicht und endlich die sechste unter th. Aeq. das thermische Aequivalentgewicht des Elementes, sofern es für den starren Zustand bekannt ist.

Stoff	Dichte d	Mol. Gew. m	Gehalt	ch. Aeq.	th. Aeq.
Fluorwasserstoff	0,743	20,06	F : 19,06	19,06	19,06
Chlorwasserstoff	1,260	36,37	Cl : 35,37	35,37	35,37
Bromwasserstoff	2,71	80,76	Br : 79,76	79,76	79,76
Jodwasserstoff	4,443	127,54	I : 126,54	126,54	126,54
Wasser	0,623	17,96	O : 15,96	7,98	—
Schwefelwasserstoff . . .	1,191	33,98	S : 31,98	15,99	31,98
Schwefligsäureanhydrid .	2,247	63,90	S : 31,98	15,99	31,98
Selenigsäureanhydrid . . .	4,03	110,8	Se : 78,87	39,43	78,87
Tellurdichlorid	6,9	195,7	Te : 125	62,5	125
Tellurtetrachlorid	9,22	166,5	Te : 125	62,5	125
Ammoniak	0,597	17,01	N : 14,01	4,67	14,01
Stickoxyd	1,039	29,97	N : 14,01	4,67	14,01
Phosphorwasserstoff . . .	1,15	33,96	P : 30,96	10,32	30,96
Phosphortrichlorid	4,88	137,07	P : 30,96	10,32	30,96
Arsenwasserstoff	2,695	77,9	As : 74,9	24,97	74,9
Arsentrichlorid	6,30	181,0	As : 74,9	24,97	74,9
Antimontrichlorid	7,8	225,7	Sb : 119,6	39,87	119,6
Wismuthtrichlorid	11,35	315,0	Bi : 208,9	69,4	208,9
Zinnchlorid	9,20	260,3	Sn : 118,8	29,7	118,8
Germaniumchlorid	7,44	213,8	Ge : 72,3	18,07	72,3
Thoriumchlorid	12,42	373,4	Th : 231,9	58,00	231,9
Zirconchlorid	8,15	231,9	Zr : 90,4	22,6	90,4
Titanchlorid	6,84	189,5	Ti : 48,0	12,0	48,0
Siliciumchlorid	5,94	169,8	Si : 28,3	7,07	28,3
Grubengas	0,555	15,97	C : 11,97	2,99	11,97
Kohlenoxyd	0,968	27,93	C : 11,97	2,99	11,97
Borchlorid	4,02	117,0	B : 10,9	3,63	10,9
Aluminiumchlorid	4,56	133,15	Al : 27,04	9,01	27,04
Indiumchlorid	7,39	219,7	In : 113,6	3,79	113,6
Galliumchlorid	4,82	176,0	Ga : 69,9	2,33	69,9
Berylliumchlorid	2,77	79,77	Be : 9,03	4,52	9,03
Thalliumchlorür	8,2	239,07	Tl : 203,7	203,7	203,7
Bleichlorid	9,5	277,1	Pb : 206,4	103,2	206,4
Zinkchlorid	4,57	135,84	Zn : 65,40	32,55	65,40

Stoff	Dichte d	Mol. Gew. m	Gehalt	ch. Aeq.	th. Aeq.
Kadmiumbromid.	9,25	271,0	Cd : 111,5	55,85	111,5
Quecksilberchlorid	9,8	270,5	Hg : 199,8	99,9	199,8
Chromtrichlorid	5,47	158,1	Cr : 52,0	17,33	52,0
Eisenchlorür	4,32	161,99	Fe : 55,88	27,94	55,88
Vanadinchlorid	6,69	192,6	V : 51,1	12,8	—
Molybdänchlorid.	9,46	272,7	Mo : 95,9	19,2	95,9
Wolframpentachlorid. . .	12,7	360,4	W : 183,6	36,7	183,6
Wolframhexachlorid . . .	13,2	395,8	W : 183,6	30,6	183,6
Urantetrachlorid	13,33	380,3	U : 238,8	59,75	238,8
Niobchlorid.	9,6	270,5	Nb : 93,7	19,74	—
Tantalchlorid	12,9	358,8	Ta : 182	36,4	—
Ruthentetroxyd	5,77	163,3	Ru : 101,4	12,94	101,4
Osmiumtetroxyd	8,9	254,8	Os : 190,3	23,87	190,3
Kupferchlorür	7,05	197,1	Cu : 126,4	63,2	63,2

Man sieht sogleich, dass nur für einige wenige Elemente das chemische Aequivalent mit dem aus dem Molekulargewichte hergeleiteten Atomgewichte zusammenfällt. Meistens stellt es nur einen Bruchtheil desselben dar. Diese Aequivalenz ist also zur Bestimmung der Atomgewichte ganz ungeeignet. Dagegen zeigt sich eine sehr gute Uebereinstimmung mit den thermischen Aequivalenten, welche ihrerseits wieder mit den krystallographischen zusammenfallen.

Nur in dem am Ende der Tafel aufgeführten Kupferchlorür ist die kleinste im Molekulargewichte gefundene Menge doppelt so gross als das thermische Aequivalent. Die Uebereinstimmung wird aber auch hier gewonnen, wenn wir annehmen, dass in diesem Falle zwei Atome in der Molekel enthalten sind. Mit Recht hat daher schon 1857 Cannizzaro den Satz aufgestellt, dass die Molekulargewichte aus der Gasdichte, die Atomgewichte aus der specifischen Wärme zu bestimmen sind.

§ 26. **Mögliche Irrthümer.** Die Berechnung der Molekulargewichte gilt selbstverständlich nur für homogene Gase. Wendet man sie auf Gasgemische an, so ergiebt sich aus derselben, wie in § 23 gezeigt wurde, nur der Durchschnittswerth sämmtlicher in dem Gemisch enthaltener Molekulargewichte. Betrachtet man irrthümlich ein solches Gemisch als homogen, so kann man in schwere Irrthümer gerathen.

So wurde für den Salmiak im Dampfzustande gefunden:

$$m = d \cdot 28,87 = 0,89 \cdot 28,87 = 25,69$$

und corrigirt nach den stoechiometrischen Zahlen für Wasserstoff, Chlor und Stickstoff:

$$m = 2 + 17,685 + 7,005 = 26,69.$$

Die Quantitäten 17,685 Th. Chlor und 7,005 Th. Stickstoff sind nur halb so gross wie die kleinsten in anderen Molekulargewichten gefundenen Mengen; kämen sie hier wirklich in einem Molekulargewichte vor, so müssten wir die Atomgewichte dieser beiden Elemente diesen Zahlen gleich setzen und in allen anderen Verbindungen mindestens je 2 Atome annehmen. Nun hat aber Pebal gezeigt, dass der Salmiak beim Verdampfen zerfällt zu gleichen Raumtheilen Ammoniak (Stickstoff-Wasserstoff) und Salzsäure (Chlorwasserstoff). Seine Dichtigkeit ist folglich das arithmetische Mittel aus der Dichte dieser beiden Gase; und nur die eine Hälfte der in seinem Dampfe vorhandenen Molekeln enthält Chlor und die andere Stickstoff. Die Dichte dieser beiden Stoffe wurde gefunden:

für Ammoniak	$d = 0,59$
für Chlorwasserstoff	$d = 1,26$
Mittel	0,92

und daraus folgen die berichtigten Molekulargewichte:

für Ammoniak	$m = (14,01 + 3) = 17,01$
für Chlorwasserstoff	$m = (35,37 + 1) = 36,37$
Mittel	26,69.

Aehnliche abnorme Dampfdichten zeigen auch andere Ammoniaksalze, einige Verbindungen des Phosphors u. a. m. Diese Stoffe sind daher zur Molekular- und Atomgewichtsbestimmung nicht zu verwenden.

Andererseits kann das Molekulargewicht aus der Dampfdichte zu gross gefunden werden, wenn diese bei zu niedriger Temperatur bestimmt wurde. Es haben nämlich manche Stoffe die Eigenthümlichkeit, einen im Verhältnis zu Luft oder anderen Gasen schwereren Dampf zu liefern, wenn sie bei möglichst niedriger Temperatur verflüchtigt werden, dagegen bei höheren Temperaturen einen relativ leichteren Dampf zu bilden. Misst man daher die Dampfdichte bei einer Reihe von Temperaturen, so findet man sie kleiner und kleiner, je höher die Temperatur steigt, bis sie endlich oberhalb eines bestimmten Wärmegrades sich nahezu gleich bleibt. Solche Stoffe sind z. B. die Chloride des Aluminiums, des Galliums und des Eisens u. a. Stoffe. Man erklärt ihr Verhalten durch die Annahme, dass sie bei der Dampfbildung sich nicht gleich völlig in einzelne Molekeln auflösen, sondern der Dampf zunächst noch Aggregate von mehreren, meist wohl von zwei Molekeln enthält, welche mehr und mehr zerfallen in dem Maasse, wie die Temperatur steigt. Auch Verminderung des Druckes und Beimischung eines indifferenten Gases kann diesen Zerfall beschleunigen.

§ 27. **Molekulargewichte der Elemente.** Wie die der Verbindungen kann man selbstverständlich nach den angegebenen Regeln auch die Molekulargewichte der Elemente bestimmen und findet hier, dass sie z. Th. zwar mit den thermisch bestimmten Atomgewichten identisch, meistens aber grösser als diese sind. Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der bis jetzt bestimmten Molekulargewichte von Elementen. Die erste Spalte enthält den Namen, die zweite die Dichte im Gas- oder Dampfzustande bei der in der dritten angegebenen Temperatur, die vierte das daraus berechnete, schon stoechiometrisch corrigirte Molekulargewicht und die fünfte das nach Avogadro (Av) oder Dulong und Petit (DP) bestimmte Atomgewicht.

Stoff	Dichte	Temperatur	Mol. Gew.	At. Gew.	
Wasserstoff . .	0,06926	0° C.	H_2 = 2	H = 1	Av.
Stickstoff . . .	0,9714	0°	N_2 = 28,02	N = 14,01	Av.
Sauerstoff . . .	1,10563	0°	O_2 = 31,92	O = 15,96	Av.
Fluor	1,27	16°	F_2 = 38,12	F = 19,06	Av.
Schwefel . . .	2,24	940°	S_2 = 63,96	S = 31,98	Av. DP.
Zink	2,36	1400°	Zn_1 = 65,10	Zn = 65,10	Av. DP.
Chlor	2,45	200°	Cl_2 = 70,74	Cl = 35,37	Av. DP.
Kadmium . . .	3,94	940°	Cd_1 = 111,5	Cd = 111,5	Av. DP.
Phosphor . . .	4,35	500°	P_4 = 123,84	P = 30,96	Av. DP.
Brom	5,54	100°	Br_2 = 159,52	Br = 79,76	Av. DP.
Selen	5,68	1420°	Se_2 = 154,74	Se = 78,87	Av. DP.
Quecksilber . .	6,98	446°	Hg_1 = 199,8	H = 199,8	Av. DP.
Jod	8,72	940°	J_2 = 253,08	J = 126,54	Av. DP.
Tellur.	9,00	1440°	Te_2 = 250	Te = 125,0	Av. DP.
Arsen	10,2	746°	As_4 = 299,6	As = 74,9	Av. DP.

Die Tafel enthält meist nicht metallische und halb metallische Elemente, von denen nur einige fehlen, dagegen nur wenige Metalle, da diese meist schwer flüchtig sind. Es zeigt sich ein merkwürdiger Unterschied zwischen beiden Gruppen: während die nicht oder halb metallischen Elemente meist zwei oder noch mehr Atome in jeder Molekel enthalten, bestehen die Molekeln der eigentlichen Metalle nur aus einzelnen Atomen. Es ist sehr wohl möglich, dass auf dieser Eigenthümlichkeit die Dehnbarkeit und andere Eigenschaften der Metalle beruhen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass für ein Element, den Schwefel, bei niedrigerer Temperatur, bei etwa 500° C., wie schon in § 17 erwähnt wurde, eine viel grössere Dampfdichte, nämlich 6,6, sich ergab, welche einem Molekulargewichte $S_6 = 191,88$ entsprechen würde. Ob nun der Schwefeldampf wenig über seinem Siedepunkte (446° C.) wirklich nur aus Molekeln S_6 besteht, ist nicht sicher zu entscheiden. Der Dampf ändert mit steigender Temperatur in ganz ähnlicher Weise seine Dichte, wie dies in § 26 von einigen Verbindungen erwähnt wurde.

Andererseits kommt beim Jod und in geringerem Grade auch beim Brom und Chlor der umgekehrte Fall vor, dass bei sehr hohen Temperaturen die Dichte kleiner gefunden wird als die in der Tafel aufgeführten Zahlen. Man erklärt dies durch die Annahme, dass durch die Einwirkung der Wärme zunächst einige und mit steigender Hitze immer mehr Molekeln zu einzelnen Atomen zerfallen.

So ist z. B. die Dichte des Joddampfes:

bei	445°	C.	zu	8,76
»	1043°	»	»	7,01
»	1275°	»	»	5,82
»	1470°	»	»	5,06

gefunden worden, während sie bei vollständigem Zerfall in einzelne Atome nur noch die Hälfte des ursprünglichen Werthes betragen würde. Aehnliches zeigen auch Brom und Chlor.

§ 28. **Status nascendi.** Die Nothwendigkeit der Annahme, dass die Molekeln vieler Elemente aus mehren Atomen bestehen, ist nur langsam zur Anerkennung gelangt, sie hat aber nützliche Früchte getragen, indem sie den Schlüssel zur Erklärung von Erscheinungen bot, die sonst räthselhaft geblieben wären. Es ist eine häufig beobachtete Thatsache, dass manche Elemente, die sich für gewöhnlich nur schwierig mit anderen verbinden, mit Leichtigkeit neue Verbindungen eingehen in dem Augenblicke, in welchem sie aus einer anderen austreten. Man nennt diesen Zustand der leichteren Verbindungsfähigkeit den Status nascendi oder Entstehungszustand und erklärt seine Eigenthümlichkeit daraus, dass in ihm die Elemente in einzelne Atome aufgelöst sind, welche viel leichter Verbindungen eingehen, als wenn sie erst wieder zu Molekeln mit anderen vereinigt sind.

Auffallende Beispiele liefert z. B. der Wasserstoff, der mit freiem Sauerstoff erst bei hoher Temperatur zu Wasser verbrennt, während beide Elemente, wenn sie aus anderen Verbindungen austreten, sich schon bei gewöhnlicher oder noch niedrigerer Temperatur vereinigen. Noch schwieriger ist der Stickstoff im isolirten Zustande mit Sauerstoff oder Wasserstoff zu verbinden, während in statu nascendi beide Verbindungen sehr leicht vor sich gehen. Es ist leicht verständlich, dass isolirte Atome bei der Begegnung sich sofort vereinigen, während, wenn ein Atom mit einem oder mehren anderen zu einer Molekel vereinigt ist, es erst von diesen losgelöst werden muss, ehe es neue Verbindungen eingehen kann. So hat die Feststellung der Molekulargewichte und ihre Unterscheidung von den Atomen noch nebenher für die Erweiterung unserer Einsicht werthvolle Früchte getragen.

§ 29. **Bestimmung der stoechiometrischen Zahlen.** Nachdem wir bisher die allgemeinen Gesichtspunkte dargelegt

haben, von welchen aus die Bestimmung der Atomgewichte geschieht, bleibt uns noch übrig zu erörtern, wie man zu den genauen Zahlenwerthen dieser hochwichtigen Grössen gelangt. Dies ist nicht so leicht und einfach, wie man vielleicht denken könnte. Es ist dazu zunächst die möglichst genaue Kenntnis der Gewichtsverhältnisse erforderlich, nach welchen sich das betreffende Element mit anderen verbindet; und diese Kenntnis wird gewonnen durch sorgfältig ausgeführte quantitative Analysen oder Synthesen, Zerlegungen oder Zusammensetzungen der Verbindungen. Unsere Methoden der Analyse wie der Synthese sind aber sämmtlich mit gewissen Fehlern behaftet, die nie ganz zu vermeiden, wohl aber auf ein möglichst kleines Maass einzuschränken sind. Natürlich dürfen nur solche Methoden in Anwendung gebracht werden, welche eine möglichst fehlerfreie Ausführung gestatten. In der Analyse ist ein genau bestimmtes Gewicht einer Verbindung zu zerlegen und das Gewicht ihrer Bestandtheile zu ermitteln. Man unterscheidet vollständige und unvollständige oder theilweise Analysen, je nachdem alle oder nur ein Theil der Bestandtheile gewogen wird. Ebenso wird zwischen vollständigen und unvollständigen Synthesen unterschieden, je nachdem jeder einzelne Bestandtheil und die aus ihnen entstehende Verbindung gewogen wird, oder nur ein Theil dieser Grössen. Wo sie ausführbar sind, haben die vollständigen oder totalen Analysen und Synthesen den Vorzug, weil, wenn sie Gleichheit des Gewichtes der Verbindung und der Bestandtheile ergeben, sie die Bürgschaft bieten, dass bei den Operationen nichts verloren oder gewonnen wurde. In vielen Fällen sind aber nur die theilweisen oder partiellen Analysen und Synthesen ausführbar, weil nicht jeder der in Frage kommenden Stoffe in eine Form gebracht werden kann, in welcher sein Gewicht mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln ist.

Die Hülfsmittel zur Bestimmung des Gewichtes und damit der Masse der Körper, die Wagen und Gewichte, sind zwar zu einer ausserordentlichen Feinheit entwickelt, so dass sich die Fehler bis auf etwa ein Hunderttausendstel oder gar bis auf ein Milliontel verringern lassen. Aber eine solche Genauigkeit ist nur zu erreichen bei der Wägung von an sich unveränderlichen Körpern, welche im Verhältnis zu ihrer Masse keinen sehr grossen Raum erfüllen und keine sehr grosse Oberfläche besitzen; denn grosses Volumen und grosse Oberfläche vergrössern die möglichen Fehler der Wägung. Da diese in der Regel innerhalb der atmosphärischen Luft ausgeführt wird, so erscheint bekanntlich jeder gewogene Körper um das Gewicht der von ihm verdrängten Luft leichter, als er wirklich ist. Dieser Gewichtsverlust lässt sich berechnen und in Abzug bringen; aber die dabei begangenen Fehler sind um so grösser, je grösser das eingenommene Volumen

ist. Die Oberfläche der gewogenen Stoffe, sowie der Gefässe, in denen sie zur Wägung kommen, wirkt dadurch schädlich, dass sich auf ihr Luft und andere Gase, sowie Feuchtigkeit verdichten und dadurch das Gewicht vermehren können. Es giebt zwar auch hier Mittel, diesen Fehler zu verringern; aber ganz zu beseitigen ist er nicht. Wegen dieser Fehler vermeidet man bei Atomgewichtsbestimmungen gern die Wägung von Gasen und auch von Flüssigkeiten, weil sie die Anwendung grosser Gefässe bedingen, oder man misst sie, statt sie zu wägen, nachdem ein für allemal in besonderen Versuchen das Gewicht der Volumeinheit, die Dichte, bestimmt worden ist.

Stoffe, welche sich leicht oxydiren, oder Feuchtigkeit aus der Luft anziehen oder sich sonst verändern, werden, wenn ihre Anwendung nicht zu vermeiden ist, in dicht verschlossenen, luftleeren oder mit indifferenten Luftarten gefüllten Gefässen gewogen.

Sehr häufig tritt der Fall ein, dass ein Element im isolirten Zustande zur Wägung ungeeignet ist. In diesem Falle wird es in eine geeignete Verbindung übergeführt und diese statt seiner gewogen, nachdem zuvor der Gehalt dieser Verbindung an dem betreffenden Elemente durch besondere Versuche genau festgestellt worden ist. So wird Chlor als Chlorsilber, Schwefel als Baryumsulfat gewogen u. dgl. m.

Wie die zu wägenden Stoffe, so müssen auch die mit ihnen vorzunehmenden Operationen sehr sorgfältig ausgewählt werden, so dass die zu wägenden Massen auch wirklich das sind und enthalten, wofür man sie nimmt. Es können sonst sehr grobe Irrthümer entstehen.

§ 30. **Beziehung der stoechiometrischen Bestimmungen auf einander.** Da wir zur Einheit der Aequivalent- und Atomgewichte den Wasserstoff gewählt haben, so wäre es wünschenswerth, alle Bestimmungen auf diesen zu beziehen. Der Wasserstoff verbindet sich aber nur mit etwa einem Dutzend anderer Elemente, und diese Verbindungen sind meist gasförmig, wie der Wasserstoff selbst, und daher schwierig quantitativ zu bestimmen. Es ist dies einer der Gründe, die Berzelius, der die Atomgewichte fast aller zu seiner Zeit bekannten Elemente mit bewundernswerther Schärfe bestimmte, veranlassten, dieselben nicht auf Dalton's Einheit, den Wasserstoff, sondern auf Sauerstoff zu beziehen, dessen Atomgewicht er = 100 setzte, also den hundertsten Theil desselben zur Einheit wählte. Daneben benutzte er zeitweilig jedoch auch wohl Dalton's Einheit, indem er seine Bestimmungen auf diese umrechnete. Zu diesem mittelbaren Verfahren sind wir auch heute noch vielfach genöthigt. Dasselbe setzt die Kenntnis des Verhältnisses voraus, nach welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, auf dessen Bestimmung daher seit geraumer Zeit sehr grosse Sorg-

falt verwandt worden ist. Im Mittel vieler nach verschiedenen Methoden ausgeführter gut übereinstimmender Versuche wurde dies Verhältnis wie 1 : 7,98 gefunden, d. h. auf 1 Gew. Th. Wasserstoff kommen im Wasser 7,98 Gew. Th. Sauerstoff. Durch Anwendung der Avogadro'schen Regel (§ 19) finden wir aber, dass die im Wasser enthaltene Quantität Wasserstoff zwei Atome ausmacht, während kein Grund vorliegt, auch zwei oder mehr Atome Sauerstoff in dieser Verbindung anzunehmen. Demnach wird das Verhältniss:

$$H_2 : O = 1 : 7{,}98 \text{ oder } H : O = 1 : 15{,}96.$$

Diese Verhältniszahl kann möglicherweise noch einen Fehler von einigen Einheiten der letzten Decimale, also einigen Tausendtheilen ihres Werthes enthalten. Man hat sie daher auf die ganze Zahl 16,00 aufrunden wollen, was jedoch durch nichts gerechtfertigt ist. Wo es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, kann man sich aus Bequemlichkeit immerhin der runden Zahl bedienen und doch ein angenähert richtiges Rechnungsergebnis erhalten. Wo indessen wissenschaftliche Strenge erfordert wird, darf man sich eine willkürliche Abänderung der gefundenen Mittelzahl nicht erlauben.

Mit Hülfe des so bestimmten Atomgewichtes des Sauerstoffes kann man nun eine grosse Zahl von Atomgewichten anderer Elemente, besonders vieler Metalle auf das des Wasserstoffes beziehen. Man hat dazu nur nöthig, synthetisch oder analytisch den Gehalt der Oxyde an Sauerstoff zu bestimmen. Die Quantität des Elementes, welche sich mit einem Atom Sauerstoff verbindet, ist aequivalent zweien Atomen Wasserstoff. Ob sie das Atomgewicht darstellt oder ein Multiplum oder Submultiplum desselben, wird nach der Regel von Avogadro oder der von Dulong und Petit oder auch wohl nach dem Isomorphismus bestimmt.

Ein Beispiel möge das Verfahren erläutern. Durch Oxydation von reinem Eisen erhielt Berzelius aus 2,9993 g Eisen 4,2835 g Oxyd, also aus 1 Th. Metall 1,42817 Th. Oxyd oder, wenn man für den Gewichtsverlust in Luft die erforderliche Correction anbringt, aus 1 Th. Eisen 1,42836 Th. Oxyd; die aufgenommene Sauerstoffmenge betrug also 0,42836 Th. auf 1 Th. Metall. Daraus erhalten wir die durch 1 Aequivalent = 7,98 Th. Sauerstoff oxydirte Menge A des Metalls nach der Proportion:

$$1 : A = 0{,}42836 : 7{,}98$$
$$A = 18{,}629.$$

Diese Zahl kann aber nicht das Atomgewicht sein; denn mit der specifischen Wärme des Eisens, c = 0,114 multiplicirt

liefert sie das Produkt A · c = 2,13, während die dreifache Zahl 55,89 das Produkt 6,4 giebt. Diese Zahl stellt auch diejenige Menge dar, welche, nach § 25, sich in dem Molekulargewichte des Eisenchlorüres findet; sie ist daher als das Atomgewicht des Eisens, bezogen auf das des Wasserstoffes, anzunehmen. Aehnliche Versuche anderer Forscher gaben nahezu dieselbe Zahl. Als Mittelwerth der zuverlässigsten Bestimmungen ist der Werth Fe = 55,88 gefunden worden.

Manche Elemente, z. B. viele der leichten und einige der edlen Metalle geben Oxyde, welche schwierig in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen, während die Chloride, Bromide u. s. w. zur Wägung geeignet sind. Diese werden auf einem anderen, etwas umständlicheren Wege mit Wasserstoff verglichen. Da die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom und Jod in Wasser ganz unlöslich und daher für analytische Bestimmungen sehr geeignet sind, so lassen sich die Verhältnisse, in welchen sich diese Salzbildner mit Silber vereinigen, mit grosser Genauigkeit bestimmen. Unter diesen befindet sich die unter allen bis jetzt ausgeführten fehlerfreieste stoechiometrische Bestimmung, die des Verhältnisses von Jod zum Silber, welches von Stas mit unendlicher Mühe und Sorgfalt bis auf ungefähr den hunderttausendsten Theil seines Werthes sicher zu Ag : J = 1 : 1,17534 festgestellt wurde. Da aber das Oxyd des Silbers zu unbeständig ist, um genau analysirt werden zu können, so musste das Verhältnis des Silbers zum Sauerstoff auf verschiedenen Umwegen ermittelt werden, die aber alle zum gleichen Ende führten. Durch die Analyse des chlorsauren Kalis, $KClO_3$, wurde gefunden, wieviel Chlorkalium, KCl, und wieviel Sauerstoff in demselben enthalten ist. Dies lieferte das Verhältnis.

$$KCl : O = 4,6616 : 1,$$

während andererseits durch Umsetzung gewogener Mengen Chlorkalium, KCl, zu Chlorsilber, AgCl, das Verhältnis:

$$Ag : KCl = 1 : 0,69104$$

gefunden wurde. Daraus ergiebt sich:

$$Ag : O = \frac{Ag}{KCl} \cdot \frac{KCl}{O} = \frac{4,6616}{0,69104} : 1 = 6,7458 : 1.$$

In ganz ähnlicher Weise wurde dasselbe Verhältnis durch die Synthese des Schwefelsilbers, Ag_2S, und dessen Oxydation zu Silbersulfat, Ag_2SO_4 ermittelt. Endlich hat Stas durch nicht nur sehr mühsame, sondern auch nicht ungefährliche Versuche, die chlor-, brom- und jodsauren Salze des Silbers, $AgClO_3$, $AgBrO_3$ und $AgJO_3$, analysirt und aus den Ergebnissen dieser

Analysen und den oben erwähnten Synthesen der Halogenverbindungen, AgCl, AgBr, AgJ, das Verhältnis:

$$Ag : O = 6,7456 : 1$$

nahe übereinstimmend mit voriger Zahl berechnet. Auf Wasserstoff bezogen ergiebt sich daraus.

$$Ag : H = 6,7456 \cdot 15,96 : 1 = 107,66 : 1.$$

Es wurden noch manche andre Wege eingeschlagen, um die Atomgewichte auf einander zu beziehen. Die angeführten Beispiele mögen genügen, um das Verfahren zu kennzeichnen.

§ 31. **Auswahl aus den verschiedenen Bestimmungen.** Da keine der möglichen Bestimmungsmethoden fehlerlos ist, die Fehler aber sehr verschiedener Art und Grösse sein können, so versteht es sich von selbst, dass die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werthe der Atomgewichte nicht genau mit einander übereinstimmen werden. Da aber experimentell, namentlich durch zu diesem Zwecke angestellte Versuche von Stas, sehr scharf nachgewiesen worden ist, dass die Atomgewichte unter allen unserer Beobachtung zugänglichen Umständen constante, unveränderliche Grössen sind, so können wir für jedes derselben nur einen einzigen Werth als richtig annehmen, und haben die Aufgabe, diesen auszusondern aus den verschiedenen, die gefunden wurden. Diese Aufgabe richtig zu lösen ist oft schwierig und erfordert in jedem Falle sorgfältige Ueberlegung.

Zunächst sind die in Anwendung gekommenen analytischen oder synthetischen Methoden auf die Grösse ihrer Fehlerquellen kritisch zu untersuchen und das Ergebnis derjenigen zu bevorzugen, welche nachweislich als die zuverlässigere anzusehen ist. Wie gross die Fehler einer Methode sind, kann häufig aus der Uebereinstimmung verschiedener nach ihr ausgeführter Bestimmungen ersehen werden, jedoch nicht immer und namentlich nicht in dem nicht seltenen Falle, dass allen Bestimmungen ein gemeinsamer, ein sogenannter »constanter« Fehler anhaftet. Verläuft z. B. eine Oxydation nicht ganz vollständig, so wird man aus einer bestimmten Menge des Elementes stets zu wenig Oxyd erhalten und daher das Atomgewicht in allen Versuchen zu gross finden. Ist die Abscheidung eines Elementes mit einem gewissen Verluste verbunden, so dass man nicht seine ganze Menge erhält, so wird man sein Atomgewicht in allen Versuchen zu klein finden. Solche constante Fehler sind daher gefährlicher als die zufälligen, weil sie uns einen Grad von Genauigkeit vorspiegeln, der in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Sie sind auch der Grund, dass die zur Fehlerbestimmung sonst so sehr geeignete Gauss'sche Methode der kleinsten Quadrate bei Atomgewichtsbestimmungen selten von Nutzen ist.

Eine gewisse Bürgschaft gegen constante wie wechselnde

Fehler bietet die Vollständigkeit der Analysen und Synthesen. Wird die Summe der Bestandtheile sehr nahe gleich dem Gewichte der Verbindung gefunden, so liegt darin eine Gewähr, dass keine erheblichen Verluste stattgefunden haben, es müsste denn der Verlust, was selten vorkommen wird, genau gedeckt werden durch einen Gewinnst an fremdem Stoff, der bei den nothwendigen Operationen aufgenommen wurde. Doch können durch Unvollständigkeit einer vermeintlich vollständig stattfindenden Zersetzung schwere Irrthümer auch bei guter Uebereinstimmung der Versuche entstehen. So hat z. B. Berzelius versucht, das Atomgewicht des Vanadins durch Reduction seines höchsten Oxydes durch Wasserstoff zu bestimmen. Roscoe wies später nach, dass dabei nur $^3/_5$ des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffes ausgetrieben werden, $^2/_5$ aber in dem von Berzelius für das reine Element gehaltenen Rückstande verbleiben, das wahre Atomgewicht daher V = 51,1 ist, während es Berzelius = 137, d. i. nach unserer jetzigen Kenntnis = V_2O_2, berechnet hatte.

Die beste Sicherung gegen Fehler aller Art wird erlangt, wenn für ein Element auf mehren von einander ganz unabhängigen Wegen das Atomgewicht übereinstimmend gefunden wird.

§ 32. **Genauigkeit der Atomgewichtszahlen.** Untersuchen wir nun die verschiedenen sehr zahlreichen bis jetzt vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen, so finden wir einen ganz ausserordentlich grossen Unterschied in der Genauigkeit und Sicherheit derselben. Während das Verhältnis einiger weniger Atomgewichte zu einander, z. B. Jod zum Silber, bis auf nahezu den hunderttausendsten Theil seines Werthes, für eine etwas grössere Zahl von Elementen bis auf etwa ein Zehntausendstel genau ermittelt wurde, können die für andre gefundenen Zahlen kaum bis auf ein Tausendstel, andre nicht einmal bis auf ein Procent ihres Werthes verbürgt werden.

Die zur Messung aller anderen Atomgewichte dienende Einheit, das Verhältnis des Atomgewichtes des Wasserstoffes zu dem des Sauerstoffes, kann noch Fehler bis zu einem oder zwei Tausendsteln seines Werthes enthalten. Dieser mögliche Fehler haftet daher nothwendig allen auf diese Einheit bezogenen Atomgewichten an. Doch hat diese Unsicherheit auf die Genauigkeit der stoechiometrischen Rechnungen keinen Einfluss, da diese von der Wahl der Einheit unabhängig ist. In Bruchtheilen dieser Einheit ausgedrückt sind die übrigen möglichen Fehler bei etwa einem Drittel aller Elemente nicht grösser als 0,1 H; etwas mehr als ein anderes Drittel mag bis auf 0,5 H sicher bestimmt sein, während bei dem Reste die Unsicherheit eine halbe bis ganze Einheit, ja bei manchen sogar mehre Einheiten betragen kann, so dass neue Bestimmungen nothwendig erscheinen.

§ 33. **Prout's Hypothese.** Wie schon oben (§ 31) ausgesprochen wurde, sind die Atome jedes einzelnen Elementes, so weit unsere Forschung reicht, einander völlig gleich, die je zweier oder mehrer verschiedener Elemente aber durchaus verschieden. Niemals ist bis jetzt ein Elementarstoff in einen anderen verwandelt worden. Gleichwohl ist es wenig wahrscheinlich, dass die bis jetzt entdeckten und die ausser ihnen vielleicht noch vorhandenen Elemente oder Grundstoffe wirklich Urmaterien seien; vielmehr lässt ihre grosse Zahl und manche andere Eigenschaft vermuthen, dass, wie sie die Grundlagen für die Zusammensetzung aller aus ihnen entstehenden Verbindungen abgeben, so auch sie wieder Verbindungen aus Einheiten höherer Ordnung darstellen könnten. Dieser Gedanke ist fast mit der chemischen Atomtheorie entstanden, ist aber, trotz vielfacher theoretischer und experimenteller Bemühungen, nicht über das Stadium der Vermuthung hinausgekommen.

Eine solche Vermuthung hat schon im Jahre 1815 erst anonym, später unter seinem Namen der Engländer Prout veröffentlicht, welcher bemerkt hatte, dass die (damals noch sehr ungenau bestimmten) Atomgewichte vieler Elemente rationale Vielfache vom Atomgewichte des Wasserstoffes zu sein schienen, so dass sie durch ganze Zahlen dargestellt werden konnten. Diese Prout'sche Hypothese ist von einer verführerischen Einfachheit und hat daher seit geraumer Zeit grossen Beifall gefunden, nur nicht bei den Forschern, welche sich die genaue und zuverlässige Bestimmung der Atomgewichte zur Aufgabe machten. Denn niemals bis jetzt hat diese Hypothese die zu ihrer Anerkennung nothwendige experimentelle Prüfung bestanden; es ergab sich vielmehr, dass zwar viele Atomgewichte nahezu durch ganze Zahlen dargestellt werden, aber nicht genau, und dass in allen genau untersuchten Fällen die Abweichungen von den ganzen Zahlen sich grösser erwiesen als die möglichen oder doch wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen. Diese Hypothese hat zwar sehr viel Staub aufgewirbelt, aber sie steht in Widerspruch mit den besten Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius, Marignac, Stas und vielen Anderen.

§ 34. **Doebereiner's Triaden.** Eine andere, von Doebereiner entdeckte und 1829 veröffentlichte Beziehung zwischen den Atomgewichten hat dagegen bessere Früchte getragen. Dieser Forscher, der die Wissenschaft durch manche überraschende Entdeckung bereicherte, fand, dass nicht selten von drei einander im Verhalten ähnlichen Elementen eines ein Atomgewicht besitzt, welches sehr nahe das arithmetische Mittel aus denen der beiden anderen ist, und dass in anderen Fällen drei einander ähnliche Elemente nahezu gleiche Atomgewichte haben. Beispiele der ersten Art sind:

Lithium,	Li = 7,01		Calcium,	Ca = 39,9	
Diff.	15,99			47,4	
Natrium,	Na = 23,00		Strontium,	Sr = 87,3	
Diff.	16,03			49,6	
Kalium,	K = 39,03		Baryum,	Ba = 136,9	

Schwefel,	S = 31,98	Chlor,	Cl = 35,37
Diff.	46,89		44,39
Selen,	Se = 78,87	Brom,	Br = 79,76
Diff.	46,13		46,78
Tellur,	Te = 125,0	Jod,	J = 126,54

Beispiele der zweiten Art sind:

Eisen,	Fe = 55,88	Ruthenium,	Ru = 101,4
Kobalt,	Co = 58,6	Rhodium,	Rh = 102,7
Nickel,	Ni = 58,6	Palladium,	Pd = 106,3

Osmium,	Os = 190,3
Iridium,	Ir = 192,5
Platin,	Pt = 194,3.

Doebereiner hielt diese Beziehungen geeignet als Grundlage einer systematischen Gruppirung der Elemente zu dienen; aber es dauerte lange, bis dieser Gedanke zur Verwirklichung kam. Die Versuche, welche Pettenkofer 1851, Dumas 1859 u. A. in dieser Richtung unternahmen, konnten kaum Erfolg haben, weil zu jener Zeit die Atomgewichte aus den stoechiometrischen Zahlen nicht nach einheitlichen Gesichtspunkten abgeleitet wurden. Erst nachdem dies geschehen, stellte sich heraus, dass in allen Triaden, die sich inzwischen z. Th. zu vier- und fünfgliedrigen Gruppen, Tetraden und Pentaden, entwickelt hatten, ungefähr dieselben Differenzen von etwa 16, 46 und 88 Einheiten wiederkehrten, während bei Annahme der früheren Atomgewichtszahlen diese Differenzen in manchen Familien nur halb so gross erschienen waren. Aus der angenäherten Gleichheit der Differenzen folgt aber, dass wenn das erste Glied einer Gruppe grösser ist als das einer andern, dies auch vom zweiten und allen folgenden gelten muss. Es lag daher der Gedanke nahe, die schon von Doebereiner erstrebte Systematik durch eine Zusammenstellung der Gruppen nach der Grösse ihrer einander entsprechenden Glieder zu erreichen. Doch liess sich auch dieser Versuch zunächst nicht durchführen, weil eine Anzahl von Atomgewichten ganz unrichtig bestimmt war. Ebenso wenig Erfolg hatte anfangs eine von verschiedenen Seiten versuchte Anordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte. Erst nachdem eine Reihe von Atomgewichten, namentlich die von Vanadin, Niob, Tantal Indium, der Cermetalle u. a. berichtigt worden waren, gelang es, alle bekannten Ele-

mente in drei-, vier-, fünf- und sechsgliedrige Gruppen einzureihen und diese nach der Grösse ihrer Glieder zu ordnen, wie nachstehende drei Tafeln zeigen.

						Li	7,01	Be	9,1	B	10,9	C	11,97
							15,99		15,2		16,1		16,3
N	14,01	O	15,96	F	19,06	Na	23,00	Mg	24,3	Al	27,0	Si	28,3
Diff.	16,95		16,02		16,31		16,13		15,6		17,0		19,7
P	30,96	S	31,98	Cl	35,37	K	39,03	Ca	39,9	Sc	44,0	Ti	48,0
Diff.	43,9		46,89		43,39		46,2		47,4		44,9		42,4
As	74,9	Se	78,87	Br	79,76	Rb	85,2	Sr	87,3	Y	88,9	Zr	90,4
Diff.	44,7		46,1		46,78		47,5		49,6		49,3		49,5
Sb	119,6	Te	125,0	J	126,54	Cs	132,7	Ba	136,9	La	138,2	Ce	139,9
Diff.	89,3												92,0
Bi	208,9											Th	231,9

V	51,1	Cr	52,0	Mn	54,8	Fe	55,88	Co	58,6	Ni	58,6
	42,6		43,9				45,5		44,1		47,7
Nb	93,7	Mo	95,9	—		Ru	101,4	Rh	102,7	Pd	106,3
	88,3		87,7				88,9		89,8		88,0
Ta	182	W	183,6	—		Os	190,3	Ir	192,5	Pt	194,3
			55,4								
		U	239,0								

Cu	63	Zn	65,1	Ga	69,9	Ge	72,3
	44		45,4		43,7		46,5
Ag	107,66	Cd	111,5	In	113,6	Sn	118,8
	89,0		88,3		90,1		87,6
Au	196,7	Hg	199,8	Tl	203,7	Pb	206,4

An der allmählichen Durchführung und schliesslichen Vollendung dieser Systematik haben sich der Verfasser, Newlands, Mendelejeff u. A. betheiligt.

§ 35. **Ordnung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte.** Es ergab sich nun eine merkwürdige Beziehung dahin, dass die meisten Gruppen der zweiten und dritten Tafel durch Aehnlichkeiten im Verhalten, besonders dem Isomorphismus ihrer Verbindungen sich an eine der Gruppen der ersten anreihen. So ist das Vanadin, V, durch den Isomorphismus mit dem Phosphor, P, und Arsen, As, verbunden; ebenso Chrom, Cr, und Molybdän, Mo, mit Schwefel, S, und Selen, Se; das Mangan, Mn, durch den Isomorphismus der übermangansauren mit den überchlorsauren Salzen mit dem Chlor, Cl. Für Eisen,

Kobalt, Nickel und die sechs Platinmetalle finden sich dagegen keine Verwandte in der ersten Tafel, wohl aber wieder für die folgenden Gruppen, da das Kupfer, Cu, und das Silber, Ag, mit dem Natrium, Na; das Zink, Zn, mit dem Magnesium, Mg, und Calcium, Ca; Indium, In, mit dem Aluminium, Al, und Zinn, Sn, mit Silicium, Si, und Titan, Ti, isomorph ist. Dadurch erscheint es gerechtfertigt, die drei Tafeln nicht nur an einander zu reihen, sondern sie in einander zu schieben, so dass nachstehende Tafel (s. S. 52) sich ergiebt, in deren senkrechten Reihen nicht nur die einander sehr ähnlichen Elemente beisammen stehen, sondern mit ihnen, jedoch eingerückt, auch die, welche nur durch gewisse Analogien mit ihnen verwandt erscheinen, in mancher Hinsicht aber sehr weit von ihnen abweichen.

In den Horizontalreihen dieser Tafel folgen sich die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte. Denkt man sich jede Reihe mit ihrem rechten Ende an das linke der folgenden angeschlossen, so ergiebt sich eine einzige Reihe aller Elemente, in welcher Natur und Verhalten der Glieder als eine periodische Function des Atomgewichtes erscheint, welche mit der Zunahme des Atomgewichtes von Glied zu Glied in regelmässiger Weise wechselt, um nach einer Anzahl von Gliedern wiederum zum Anfang zurückzukehren. Noch deutlicher wird dies, wenn man die am Ende des Buches zu diesem Zwecke angehängte Tafel mit ihrer rechten und linken Seite zusammenklebt und auf einen Cylinder aus Holz oder Pappe aufzieht.

Die beiden ersten Perioden oder Reihen umfassen nur je 7 Elemente:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
I	Li,	Be,	B,	C,	N,	O,	F,
II	Na,	Mg,	Al,	Si,	P,	S,	Cl,

die Glied für Glied einander sehr ähnlich sind, das Lithium dem Natrium, das Beryllium dem Magnesium u. s. w. Dieselbe Aehnlichkeit setzt sich auch in der dritten und vierten Periode fort, doch nur in deren ersten Gliedern, denen eine grosse Zahl mit abweichenden Eigenschaften folgt, so dass wir erst in dem 17. Gliede nach dem Kalium wieder auf ein leichtes Alkalimetall, das Rubidium, treffen; und ebenso geht es bis zum letzten Metall dieser Gruppe, dem Caesium. Beiden gehen wieder Elemente voraus, welche den letzten Gliedern jener beiden ersten Perioden nahe verwandt sind. Diese grossen Perioden zerfallen aber bei näherer Betrachtung in zwei kleine, indem ein Theil der Eigenschaften der Elemente schon früher wiederkehrt, wie nachstehende Uebersicht zeigt (S. 53):

Atomgewichte der Elemente.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Li 7,01	Be 9,08	B 10,9	C 11,97	N 14,01	O 15,96	F 19,06	
Diff.	15,99	15,2	16,1	16,3	16,95	16,02	16,31	
	Na 23,00	Mg 24,3	Al 27,04	Si 28,3	P 30,96	S 31,98	Cl 35,37	
Diff.	16,03	15,6	16,93	19,7	20,0	20,02	19,4	
	K 39,03	Ca 39,91	Sc 43,97	Ti 48,0	V 51,1	Cr 52,0	Mn 54,8	Fe 55,88 Co 58,6 Ni 58,6
Diff.	24,15	25,2	25,9	24,3	23,8	26,87	25,0	
	Cu 63,18	Zn 65,10	Ga 69,9	Ge 72,3	As 74,9	Se 78,87	Br 79,76	
Diff.	22,0	22,2	19,0	22,1	18,8	17,0	18?	
	Rb 85,2	Sr 87,3	Y 88,9	Zr 90,4	Nb 93,7	Mo 95,9	— 98?	Ru 101,4 Rh 102,7 Pd 106,35
Diff.	22,5	24,5	24,7	28,4	25,9	29,1	28?	
	Ag 107,66	Cd 111,8	In 113,6	Sn 118,8	Sb 119,6	Te 125,0	J 126,54	
Diff.	25,0	25,1	24,6	21,1				
	Cs 132,7	Ba 136,9	La 138,2	Ce 139,9	—	—	—	
			34,4					
	—	—	Yb 172,6	—	Ta 182	W 183,6	—	Os 190,3 Ir 192,5 Pt 194,3
			34,1		26,9			
	Au 196,7	Hg 199,8	Tl 203,7	Pb 206,4	Bi 208,9	—	—	
				23,5				
	—	—	—	Th 231,9	—	U 238,8		

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
III	K,	Ca,	Sc,	Ti,	V,	Cr,	Mn,	Fe,	Co,	Ni,
	Cu,	Zn,	Ga,	Ge,	As,	Se,	Br,			
IV	Rb,	Sr,	Y,	Zr,	Nb,	Mo,	—,	Ru,	Rh,	Pd,
	Ag,	Cd,	In,	Sn,	Sb,	Te,	J,			
V	Cs,	Ba,	La,	Ce	—,	—,	—.			

Die hier unter einander stehenden Elemente haben alle gewisse Eigenschaften mit einander gemein, aber nur die abwechselnd gestellten gleichen sich in den meisten Beziehungen.

Nach dem Cerium, Ce, findet sich in der Reihe der sicher bestimmten Atomgewichte ein Zwischenraum von ungefähr 40 Einheiten, welchen wahrscheinlich die jetzt noch nicht genügend bekannten seltenen Erdmetalle ausfüllen werden. Nach diesem folgen aber vom Ytterbium, dessen Atomgewicht noch nicht ganz sicher festgestellt ist, und dem Tantal ab wieder den frühern ähnliche Elemente in derselben Reihenfolge wie in den vorhergehenden Perioden, jedoch mit Lücken und Zwischenräumen.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
—,	—,	Yb,	—,	Ta,	W,	—,	Os,	Ir,	Pt,
Au,	Hg,	Tl,	Pb,	Bi,	—,				
—,	—,	—,	Th,	—,	U.				

Die hier noch bestehenden und ebenso die in den vorstehenden Tafeln vorhandenen Lücken werden voraussichtlich durch später noch zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden, wie auch bisher schon solche zur Zeit der Entstehung des periodischen Systemes der Elemente noch leere Stellen theils durch die seither entdeckten Elemente Scandium, Gallium, Germanium, theils durch Berichtigung der Atomgewichte schon bekannter Elemente, wie Indium, Yttrium, Cerium, Lanthan, ausgefüllt worden sind. Man ersieht aus der Tafel auf S. 52, dass wenigstens noch etwa ein Dutzend Elemente zu entdecken sind, deren Mehrzahl wahrscheinlich die schon erwähnten seltenen Erdmetalle mit Atomgewichten zwischen 140 und 180 bilden werden.

Mit dieser Anordnung der Elemente ist die schon von Doebereiner erstrebte natürliche Systematik der anorganischen Chemie gewonnen worden, analog der schon früher gefundenen Eintheilung der organischen Chemie nach Reihen homologer und heterologer Verbindungen.

§ 36. **Periodicität der physikalischen Eigenschaften der Elemente.** Gehen wir in der langen Reihe von Elementen von Glied zu Glied, so finden wir einen bald langsamen, bald jähen Wechsel der Eigenschaften, der sich in jeder folgenden Periode in gleicher oder ähnlicher Weise vollzieht, wie in der früheren, so dass beinahe jede Eigenschaft eines Elementes bei

einem oder mehren späteren sich in ganz ähnlicher Weise wieder findet, und zwar die physikalischen Eigenschaften sowohl wie die chemischen, nicht nur der Elemente selbst, sondern auch ihrer Verbindungen, in der Art, dass die Eigenschaften jedes einzelnen Elementes durch seine Stellung in der Reihe bestimmt erscheinen.

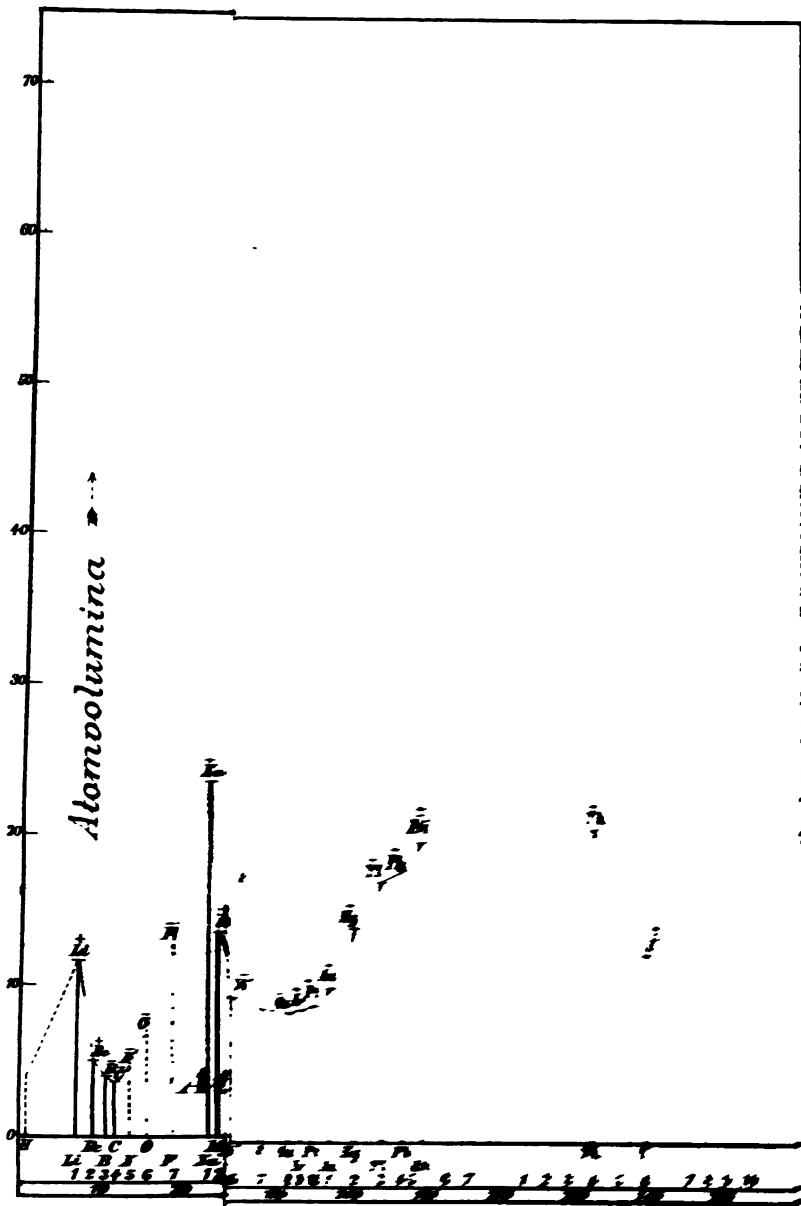
Recht auffällig zeigt dies unter den physikalischen Eigenschaften die Dichtigkeit, die regelmässig in jeder Periode zu- und abnimmt. Am deutlichsten gestaltet sich deren Abhängigkeit vom Atomgewichte, wenn man nicht die Dichte selbst, d. i. das Gewicht der Volumeinheit, zur Darstellung bringt, sondern das Volumen, welches vom Atomgewichte erfüllt wird. Für diese als Atomvolumen bezeichnete Grösse erhält man den einfachsten Ausdruck, indem man das Atomgewicht durch die Dichtigkeit dividirt.

Die so erhaltenen Quotienten stellen das Volumen der Atome im starren Zustande dar, ausgedrückt durch das Volumen als Einheit, welches von der Gewichtseinheit flüssigen Wassers erfüllt wird. Da aber unsere Einheit der Atomgewichte das uns seiner absoluten Grösse nach unbekannte Atomgewicht des Wasserstoffes ist, so bleibt uns auch diese Volumeneinheit zunächst unbekannt. Wir können uns aber jenen Quotienten auch nach anderem Maasse darstellen. Wägen wir eine der Atomgewichtszahl gleiche Anzahl von Grammen des betreffenden Elementes ab, so erfüllen diese im starren Zustande die durch den Zahlenwerth des Atomvolumens dargestellte Anzahl von Cubikcentimetern.

In nachstehender Tafel sind unter den Zeichen der Elemente die Dichte D und das Atomvolumen V angegeben.

Dichte und Atomvolumen der Elemente.

	Li	Be	B	C	N	O	F			
D	0,59	1,85	2,68	3,3	3?	2?	1,5?			
V	**11,9**	**4,9**	**4,0**	**3,6**	**5?**	**8?**	**13?**			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
D	0,97	1,74	2,56	2,49	2,3	2,04	1,38			
V	**23,7**	**13,9**	**10,6**	**11,4**	**13,5**	**15,7**	**25,6**			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
D	0,86	1,57	2,6?	3,7?	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
V	**45,4**	**25,4**	**17?**	**13?**	**9,3**	**7,7**	**6,9**	**7,2**	**6,9**	**6,7**
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
D	8,9	7,15	5,96	5,47	5,67	4,6	2,97			
V	**7,1**	**9,1**	**11,7**	**13,2**	**13,2**	**17,1**	**26,9**			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
D	1,52	2,50	3,6?	4,15	7,06	8,6		12,26	12,1	11,5
V	**56,1**	**34,9**	**25?**	**21,7**	**13,0**	**11,1**		**8,3**	**8,5**	**9,2**



Atomvolumina
70
60
50
40
30
20
10
0

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
D	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,94			
V	**10,2**	**12,9**	**15,3**	**16,3**	**17,9**	**20,2**	**25,6**			
	Cs	Ba	La	Ce	—	—	—			
D	1,88	3,75	6,2	6,7						
V	**70,6**	**36,5**	**22,5**	**21,0**						
	—	—	—	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
D					10,8	19,13		22,48	22,42	21,50
V					**16,9**	**9,6**		**8,5**	**8,6**	**9,1**
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—			
D	19,3	14,2	11,86	11,38	9,82					
V	**10,1**	**14,1**	**17,2**	**18,1**	**21,3**					
	—	—	—	Th	—	U				
D				11,2		18,69				
V				**20,9**		**12,6**				

Die Dichte beginnt mit einem Minimum bei den leichten Alkalimetallen, Li, Na, K, Rb, Cs und steigt von hier in den ersten beiden Perioden bis zu C und Si, in den folgenden aber über die Homologen dieser Elemente hinaus bis zu den schweren Metallen Cu, Ru, Os, um dann wieder bis zu dem nächsten Alkalimetall hinabzufallen. Das Atomvolumen hat umgekehrt bei den Alkalimetallen ein Maximum und sein Minimum bei C, Al, Ni, Ru, Os.

Sehr viel übersichtlicher wird dies durch die beigefügte graphische Darstellung. Auf der Tafel sind als Abscissen den Atomgewichten proportionale Längen vom Nullpunkt aus aufgetragen und in dem durch das Zeichen des zugehörigen Elementes markirten Endpunkte derselben Ordinaten errichtet, deren Länge dem Atomvolumen proportional ist. Verbindet man die oberen Endpunkte aller Ordinaten durch Linien, so erhält man eine Curve, welche sehr übersichtlich die Aenderungen des Atomvolumens mit dem Atomgewichte zur Anschauung bringt. Die den leichten Alkalimetallen angehörigen fünf Maxima treten auffällig hervor. Die zwischen ihnen liegenden Stücke der Curve gleichen Kettenlinien, die jedoch an einigen Stellen unterbrochen oder punktirt gezeichnet sind, weil die dort hingehörigen Elemente entweder noch ganz unbekannt oder nicht genügend untersucht sind. Bei der grossen Regelmässigkeit des Verlaufes unterliegt es aber kaum einem Zweifel, dass die Curve sehr nahe so verlaufen wird, wie sie gezeichnet ist. Demgemäss sind auch in die vorige Tafel die diesen Elementen wahrscheinlich zugehörigen Werthe der Dichte und des Atomvolumens mit Fragezeichen versehen in runden Zahlen eingetragen.

Es ist nun sehr merkwürdig, dass die Eigenschaften aller Elemente durch deren Stellung auf dieser Curve bestimmt erscheinen. Auf den auf die Maxima folgenden absteigenden

Aesten derselben bis zum Minimum und wenig über dasselbe hinaus finden wir lauter schwer schmelzbare nicht flüchtige Elemente, und zwar sind diese meist um so schwerer schmelzbar, je weiter unten sie sich finden. Auf allen aufsteigenden Aesten dagegen finden sich lauter leicht schmelzbare und meist flüchtige Elemente.

In der ersten Periode sind Stickstoff, Sauerstoff und Fluor Gase, in der zweiten nur das Chlor; aber Phosphor und Schwefel sind leicht schmelzbar und flüchtig. In der nächsten Periode beginnt die Reihe der flüchtigen Elemente mit dem Zink (vielleicht schon mit dem Kupfer), in der nächsten mit dem Silber, das im Knallgasgebläse destillirt werden kann, in der letzten, unvollständigen, mit dem Quecksilber. Wir können dies Verhalten allgemein so ausdrücken, dass, wo das Atomvolumen mit zunehmendem Atomgewichte abnimmt, die Elemente strengflüssig und nicht flüchtig sind, dagegen leicht schmelzbar und flüchtig, wo das Atomvolumen mit dem Atomgewichte wächst.

Andre Eigenschaften wechseln in den grossen Perioden zweimal, so die metallische Natur, die sich in der Dehnbarkeit zeigt. Wie die im Maximum der Curve stehenden Alkalimetalle sind auch die an sie sich anreihenden Glieder noch Metalle. Dann aber kommen bis zum Minimum spröde Stoffe, auf die wieder jenseits desselben dehnbare folgen, die vor dem folgenden Maximum wieder durch spröde Halbmetalle und Nichtmetalle abgelöst werden; z. B.

K, Ca, (Sc?)	dehnbar,
Ti, V, Cr, Mn	spröde,
Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga	dehnbar,
Ge, As, Se, Br	spröde oder nicht metallisch.

Ganz ebenso in den folgenden Perioden.

Aehnlich wechseln auch andere physikalische Eigenschaften, was jedoch z. Th. noch nicht hinreichend untersucht ist. So scheinen z. B. die auf steigender Curve stehenden Elemente ausnahmslos diamagnetisch, die auf fallender dagegen magnetisch zu sein. Auch das optische Verhalten, Krystallform, Ausdehnung zeigen ähnliche Gesetzmässigkeiten.

§ 37. **Periodicität des elektro-chemischen Verhaltens.** Dass auch die chemischen Eigenschaften mit dem Atomgewichte sehr nahe zusammenhängen, geht schon daraus hervor, dass die ganze systematische Anordnung der letzteren durch die Nebeneinanderstellung der aus den Doebereiner'schen Triaden hervorgegangenen natürlichen Familien der Elemente entstanden ist.

Im Verhalten der chemischen Elemente und auch noch in dem ihrer Verbindungen beobachtet man Gegensätze, welche man als positiv und negativ zu bezeichnen pflegt. Diese

Bezeichnung rührt her aus der nahen Beziehung zwischen dem chemischen und elektrischen Verhalten. Wenn zwei oder mehr Körper, die aus verschiedenem Stoffe bestehen, sich berühren, so werden sie in der Regel beide elektrisch, der eine positiv, der andere negativ. Diese Erregung ist um so grösser, je verschiedener ihre stoffliche Natur ist; die Gegensätze, welche sich in dieser zeigen, bezeichnet man daher als die elektro-chemischen Gegensätze. Die unmittelbare Messung der durch die Berührung heterogener Stoffe erregten elektrischen Ladung ist schwierig. Wir haben aber Mittel, die elektro-chemische Natur der Stoffe auch noch auf anderem Wege zu ermitteln. Bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom, der manche Flüssigkeiten und auch einige starre Körper fähig sind, der Elektrolyse, gehen die bei der Berührung positiv werdenden Bestandtheile derselben mit der positiven, die negativ werdenden mit der negativen Elektricität, wodurch beide Arten leicht unterschieden werden können. Dieser Gegensatz ist aber nicht absolut, sondern nur relativ, so dass ein Element sich gegen ein anderes positiv, gegen ein drittes aber negativ verhalten kann. Man hat nun ferner beobachtet, dass in der Regel aus einer Verbindung das positive Element derselben durch ein noch positiveres, das negative durch ein noch negativeres ausgeschieden wird, so dass auch in dieser Verdrängung des einen Elementes durch ein anderes ein Mittel zur Bestimmung des elektro-chemischen Verhaltens gegeben ist. Ferner hat sich gezeigt, dass die Oxyde und Hydrate der positiveren Elemente basische, d. h. die Säuren neutralisirende Stoffe, die Oxyde, Hydrate und z. Th. auch die Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen der negativeren Elemente dagegen Säuren sind.

Theilt man nun nach diesen Gesichtspunkten die Elemente in elektropositive und elektronegative, so finden wir diese in den Perioden regelmässig vertheilt. In der Atomvolumtafel sind die positiven durch +, die negativen durch — bezeichnet. Es wechselt der positive Charakter in ähnlicher Weise wie die metallische Natur und die Dehnbarkeit, also in den grossen Perioden des Volumens zweimal. Die erste Familie in der Tafel auf S. 52 besteht aus den positivsten Elementen, den leichten Alkalimetallen Li, Na, K, Rb, Cs, und zwar sind diese um so positiver, je grösser ihr Atomgewicht ist, sodass das mit dem grössten Atomgewichte, das Caesium, sich nicht nur unter ihnen, sondern unter allen Elementen überhaupt als das positivste darstellt. Ihnen nahe kommen die in der zweiten Familie stehenden Metalle der alkalischen Erden Be, Mg, Ca, Sr, Ba, unter denen wiederum das Baryum mit dem grössten Atomgewichte das positivste ist. In der dritten Familie B, Al, Sc, Y, La, Yb, ist der positive Charakter bedeutend geschwächt. Das Hydrat des Bors ist schon eine schwache Säure und auch das des Alumi-

niums zeigt den starken Basen gegenüber diesen Charakter; auch hier nimmt mit steigendem Atomgewichte der negative Charakter ab, der positive zu. In der vierten Familie liefern C und Si und auch noch Ti Säuren, während die höheren Glieder Zr, Ce,. Th einen mehr und mehr positiven Charakter annehmen. In allen vier Familien zeigt sich als gemeinsamer Charakter der Elemente die Eigenthümlichkeit, dass sie alle mit dem Sauerstoffe sehr feste, schwer zerlegbare Verbindungen eingehen, ihre Oxyde also schwer reducirbar sind.

Betrachten wir dagegen die vier mit ihnen zusammengestellten, nur schwere Metalle enthaltenden Nebengruppen dieser Familien:

I	II	III	IV
Cu	Zn	Ga	Ge
Ag	Cd	In	Sn
Au	Hg	Tl	Pb

so zeigt sich das gerade entgegengesetzte Verhalten, dass diese Elemente aus ihren Oxyden und analogen Verbindungen durchweg sehr leicht zu reduciren sind und zwar, wenigstens in den ersten beiden Gruppen, um so leichter, je höher das Atomgewicht ist. In den ersten beiden Familien nimmt der positive Charakter ab mit steigendem Atomgewicht, also gerade entgegengesetzt dem Verhalten der schwer zu reducirenden leichten Glieder dieser Familien. Ueber die dritte Gruppe ist in dieser Hinsicht nichts bekannt, während in der vierten Blei, Pb, positiver ist, als Zinn, Sn, der positive Charakter also wie auch sonst mit dem Atomgewichte steigt.

Dieselben Gegensätze finden sich in den folgenden drei Familien, nur mit dem Unterschiede, dass hier die ersten Glieder nicht zu den schwer, sondern zu den leicht reducirbaren gehören, mit Ausnahme des Phosphors, der nicht so leicht reducirbar ist wie Arsen, Antimon und Wismuth, jedoch auch nicht so schwer wie Vanadin, Niob und Tantal. Demgemäss bilden wir hier die grösseren oder Hauptgruppen aus den leicht reducirbaren Elementen:

V	N,	P,	As,	Sb,	Bi,
VI	O,	S,	Se,	Te,	—,
VII	F,	Cl,	Br,	J,	—,

und die Nebengruppen aus den schwer reducirbaren:

V	V,	Nb,	Ta,	—,
VI	Cr,	Mo,	W,	U,
VII	Mn,	—,	—,	—,

denen sich weiter die drei dreigliedrigen gewöhnlich als Familie VIII zusammengefassten Gruppen:

Fe,	Ru,	Os,
Co,	Rh,	Ir,
Ni,	Pd,	Pt,

als ebenfalls leicht reducirbar anreihen.

Vergleichen wir das chemische Verhalten mit der Stellung auf der Volumcurve, so ergiebt sich, dass die schwer reducirbaren Elemente auf absteigendem, die leicht reducirbaren auf aufsteigendem Curvenaste sich finden, während der Wechsel des Gegensatzes von positiv und negativ auf beiden Aesten sich zeigt.

§ 38. **Theoretische Vorausbestimmung der Eigenschaften.** Die nahe Beziehung zwischen dem Zahlenwerthe des Atomgewichtes und den Eigenschaften macht es möglich, noch unbekannte Eigenschaften theoretisch vorauszusagen, sobald das Atomgewicht bekannt ist, und andererseits auch mit einiger Wahrscheinlichkeit den ungefähren Zahlenwerth des Atomgewichtes anzugeben, wenn die hauptsächlichsten Eigenschaften eines Elementes bekannt sind.

Zur Zeit der ersten Entstehung der nach den Atomgewichten geordneten systematischen Zusammenstellung der Elemente, des sogenannten »periodischen Systemes«, waren u. a. die Elemente Scandium, Gallium, Germanium noch ganz unbekannt, so dass an ihrer Stelle sich Lücken fanden. Mendelejeff wagte es, die Eigenschaften dieser erst noch zu entdeckenden Elemente vorauszusagen, und hat in der That bis auf einige kleine Abweichungen das richtige getroffen. Dieser Erfolg hat sehr wesentlich dazu beigetragen, dieser Systematik Anerkennung zu erwerben.

Andererseits waren etliche Atomgewichte unrichtig bestimmt, worauf erst der Umstand, dass ihre Zahlenwerthe nicht ins System passten, die Aufmerksamkeit lenkte. Caesium war um etwa 10 Einheiten zu klein gefunden worden; Indium war nur $^2/_3$ so gross wie jetzt angenommen worden. Die früheren Bestimmungen gaben die Reihenfolge; Platin, Iridium, Osmium, während nach den Eigenschaften die umgekehrte zu erwarten war und auch bei Neubestimmung der Atomgewichte von K. Seubert gefunden wurde. Die Frage, ob das Atom des Berylliums gleich zwei oder gleich drei Aequivalenten, d. i. $= 2 \cdot 4,54 = 9,08$ oder $= 3 \cdot 4,54 = 13,62$ zu setzen sei, wurde von den Urhebern und Anhängern des periodischen Systems zu Gunsten der ersteren Annahme beantwortet, weil ein Element mit dem Atomgewichte 13,6 zwischen Kohlenstoff, $C = 11,97$, und Stickstoff, $N = 14,01$ hineinfallen würde, wo kein Platz frei ist, und wohin zudem die Eigenschaften des Berylliums nicht passen würden. In diesem Sinne wurde auch der Streit experimentell entschieden durch die von Nilson und Pettersson ausgeführte

Messung der Dampfdichte des Chlorberylliums. Auch dieser Erfolg hat zur Anerkennung des periodischen Systemes nicht unwesentlich beigetragen.

§ 39. **Periodicität des chemischen Werthes.** Mit dem Atomgewichte wechselt ferner in ganz regelmässiger Weise die Verbindungsfähigkeit der chemischen Elemente. Dieselbe ist sehr verschieden. Während von manchen Elementen jedes Atom nur mit einem einzigen anderen Atome sich zu verbinden vermag, vereinigen sich die Atome anderer mit je zwei, drei, vier und mehr anderen Atomen. Sie haben also die Fähigkeit, die jenen nur einmal innewohnt, zwei, drei und mehr mal. Man sagt daher, sie seien zwei, drei mal so viel werth als jene oder zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrwerthig oder bivalent, trivalent etc. oder man schreibt ihnen eine, zwei, drei oder mehr Affinitäten oder Verwandtschaften zu. Den Vergleichungsmaassstab bildet hier wieder wie für die Aequivalent- und Atomgewichte der Wasserstoff.

Als einwerthig oder monaffin oder univalent werden alle diejenigen Elemente bezeichnet, deren Atomgewicht einem Atome Wasserstoff aequivalent ist, als zweiwerthig oder bivalent die, deren Atom zwei Atome Wasserstoff bindet oder vertritt u. s. w. Die Bestimmung dieser Eigenschaft, des chemischen Werthes oder des Sättigungsvermögens, ist im Princip sehr einfach; denn wenn das Atomgewicht eines Elementes seinem Aequivalentgewichte (§ 11) gleich ist, so muss es einwerthig sein; ist das Atomgewicht aber doppelt so gross als das Aequivalent, enthält dasselbe also zwei Aequivalente, so ist das Element zweiwerthig u. s. w.

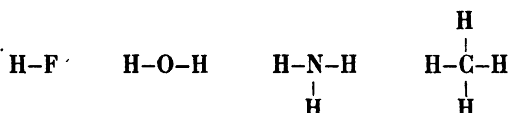
Allgemein wird der chemische Werth bestimmt durch die Anzahl von Aequivalentgewichten, welche im Atomgewichte enthalten sind. Der so bestimmte chemische Werth ist ebenfalls eine periodische Funktion des Atomgewichtes. Bevor wir dies näher darlegen, müssen wir uns mit den Methoden seiner Bestimmung beschäftigen.

§ 40. **Bestimmung des chemischen Werthes.** Am einfachsten bestimmt sich der chemische Werth aus der Zusammensetzung der Molekulargewichte der Wasserstoffverbindungen der Elemente. Diese sind jedoch wenig zahlreich; wir haben vier Typen derselben:

I	II	III	IV
HF	H_2O	H_3N	H_4C
HCl	H_2S	H_3P	H_4Si.
HBr	H_2Se	H_3As	
HJ	H_2Te	H_3Sb	

Da das Wasserstoffatom nur ein einziges Atom seiner Art zu binden vermag zu dem Molekulargewicht H_2, so müssen wir

annehmen, dass die in den Verbindungen unter II, III und IV enthaltenen Wasserstoffatome durch die anderen Bestandtheile gebunden werden. Man drückt dies aus durch die Schemata:



in welchen die Striche andeuten, wie wir die Atome mit einander verbunden annehmen. Da die in den vier Typen enthaltenen Elemente mehr Wasserstoffatome nicht binden, so sind in ihren Verbindungen mit Wasserstoff:

Fluor, Chlor, Brom, Jod	einwerthig,
Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur	zweiwerthig,
Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon	dreiwerthig,
Kohlenstoff, Silicium	vierwerthig.

Da in den Verbindungen des ersten Typus F, Cl, Br, J einwerthig, also dem Wasserstoffatome gleichwerthig erscheinen, so kann man sie gleich diesem benutzen, um den Werth anderer Elemente zu bestimmen. Dies ist um so erwünschter, als ihre Verbindungen viel zahlreicher sind als die des Wasserstoffes. Eine Zusammenstellung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide der ersten vier Familien ergiebt nun, dass deren Verbindungen den vier oben angegebenen Typen entsprechen; z. B.

I	II	III	IV
LiCl	$BeCl_2$	$B\ Cl_3$	CCl_4
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$
KCl	$CaCl_2$	$ScCl_3$	$TiCl_4$
CuCl	$ZnCl_2$	$GaCl_3$	$GeCl_4$
RbCl	$SrCl_2$	YCl_3	$ZrCl_4$
AgCl	$CdCl_2$	$In\ Cl_3$	$SnCl_4$
CsCl	$BaCl_2$	$LaCl_3$	($CeCl_4$?)
AuCl	$HgCl_2$	$Tl\ Cl_3$	($PbCl_4$?).

Der chemische Werth ist hier also in jeder Familie constant und nimmt von einer Familie zur anderen mit wachsendem Atomgewicht um je eine Einheit zu.

Aehnlich ist es in den folgenden Familien, doch auf den ersten Blick etwas weniger einfach. Nach der Zusammensetzung der typischen Wasserstoffverbindungen sollte man ein Wiederabnehmen des chemischen Werthes vermuthen; denn wir haben in Familie:

V	VI	VII
NH_3	OH_2	F H
PH_3	SH_2	ClH

u. s. w.

In der That entsprechen dem gewisse Chlorverbindungen dieser Elemente:

V	VI	VII
NCl_3	OCl_2	ClCl
PCl_3	SCl_2	JCl.

Aber diese und ähnliche Verbindungen enthalten nicht das Maximum von Chlor und anderen einwerthigen Atomen, das die Elemente zu binden vermögen. Wir kennen z. B. Verbindungen folgender Zusammensetzung:

V	VI	VII
NH_4Cl	$S\,Cl_4$	JCl_3.
$P\,Cl_5$	$SeCl_4$	
$V\,Cl_4$	$TeCl_4$	
$NbCl_5$	$CrCl_3$	
$SbCl_5$	$MoCl_5$	
$TaCl_5$	$W\,Cl_6$	

Diese Verbindungen sind z. Th. sehr unbeständig; NH_4Cl zerfällt bei der Verflüchtigung zu $NH_3 + HCl$, PCl_5 zu $PCl_3 + Cl_2$, JCl_3 zu $JCl + Cl_2$ u. s. w.; einige dagegen sind ohne Zersetzung flüchtig, z. B.:

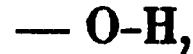
$NbCl_5$ und $TaCl_5$, $TeCl_4$, $MoCl_5$, WCl_6.

Dieses sehr verschiedene Verhalten erklärt sich daraus, dass diese selbst negativen Elemente das negative Chlor und seine Verwandten mit geringer Kraft binden und daher leicht loslassen. Sehr auffällig ist dies beim Schwefel, dessen Tetrachlorid, SCl_4, nur bei — 20° C. bestehen kann, schon bei 0° in SCl_2 übergeht und beim Destilliren abermals noch die Hälfte des rückständigen Chlores verliert. Mit Brom und Jod giebt der Schwefel gar keine bestimmten Verbindungen. Der Phosphor bindet 5 F fest, und vereinigt sich auch mit 5 Cl oder 5 Br, von denen er jedoch leicht zwei verliert; aber von Jod vermag er nicht mehr als drei Atome zu binden, und für gewöhnlich begnügt er sich mit zweien.

Wir dürfen daher annehmen, dass die Ungleichheiten im Verhalten der zu einer z. B. der 5. oder 6. Familie gehörigen Elemente gegen die Salzbildner nicht auf eine Verschiedenheit des chemischen Werthes derselben, sondern vielmehr auf eine verschiedene Stärke der Kraft zurückzuführen seien, durch welche die einwerthigen Atome festgehalten werden.

Diese Vermuthung wird durch eine Untersuchung der Sauerstoffverbindungen bestätigt. Da ein Atom Sauerstoff zweien Wasserstoffatomen aequivalent, also zweiwerthig ist, so wird ein andres Atom, welches ein Sauerstoffatom zu binden vermag,

ebenfalls zweiwerthig sein. Ein dreiwerthiges Atom kann anderthalb, oder zwei dreiwerthige können drei Sauerstoffatome binden. Durch Verbindung eines Sauerstoffatomes mit einem Atome Wasserstoff entsteht das Radical Hydroxyl:



— O-H,

das natürlich nur noch ein anderes Atom binden kann, also einwerthig ist. Die Summe aus der doppelten Zahl der Sauerstoffatome und der einfachen der Hydroxylgruppen giebt daher den chemischen Werth des Atomes an, mit dem sie verbunden sind. Wir können daher auch aus den folgenden Zusammenstellungen von Oxyden und Hydraten den chemischen Werth ableiten. Um eine gleichförmige Uebersicht zu gestatten, sind in der ersten die Formeln alle mit zwei Atomen des betreffenden Elementes geschrieben, auch wo das Molekulargewicht in Wirklichkeit nur eins enthält:

Oxyde.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1-w.	2-w.	3-w.	4-w.	5-w.	6-w.	7-w.	8-w.
Li_2O	Be_2O_2	B_2O_3	C_2O_4	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7	
K_2O	Ca_2O_2	Sc_2O_3	Ti_2O_4	V_2O_5	Cr_2O_6	Mn_2O_7	
Cu_2O	Zn_2O_2	Ga_2O_3	Ge_2O_4	As_2O_5	Se_2O_6	Br_2O_7	
Rb_2O	Sr_2O_2	Y_2O_3	Zr_2O_4	Nb_2O_5	Mo_2O_6	—	Ru_2O_8
Ag_2O	Cd_2O_2	In_2O_3	Sn_2O_4	Sb_2O_5	Te_2O_6	J_2O_7	
Cs_2O	Ba_2O_2	La_2O_3	Ce_2O_4	Ta_2O_5	W_2O_6	—	Os_2O_8
Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5	U_2O_6		

Diese Tafel zeigt mit überraschender Regelmässigkeit die Aenderung des chemischen Werthes mit dem Atomgewichte. Die Ordnungsnummer der Familie giebt zugleich den chemischen Werth an. In den Familien I—VII fehlen nur der Sauerstoff selbst und das Fluor, von dem noch kein Oxyd dargestellt wurde. Ausserdem ist unter VIII das Eisen weggelassen, dessen höchstes Oxyd, das Anhydrid der Eisensäure, sehr unbeständig und nicht genau bekannt ist, endlich auch Co und Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, von deren höchsten Oxyden ähnliches gilt.

Von Hydraten mögen einige Beispiele genügen, wir haben z. B.:

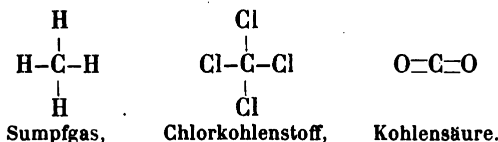
	Hydrate.	Chem. Werth.	Hydrüre.
I	$Na\,O_1H_1 = Na\,(OH)_1$	$1 \cdot 1 = 1$	—
II	$Mg\,O_2H_2 = Mg\,(OH)_2$	$2 \cdot 1 = 2$	—
III	$Al\,O_3H_3 = Al\,(OH)_3$	$3 \cdot 1 = 3$	—
IV	$Si\,O_4H_4 = Si\,(OH)_4$	$4 \cdot 1 = 4$	SiH_4
V	$P\,O_4H_3 = PO\,(OH)_3$	$3 \cdot 1 + 1 \cdot 2 = 5$	PH_3
VI	$S\,O_4H_2 = SO_2\,(OH)_2$	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 6$	SH_2
VII	$ClO_4H_1 = ClO_3(OH)_1$	$1 \cdot 1 + 3 \cdot 2 = 7$	ClH_1.

Auch hier ergiebt sich der chemische Werth gleich der Ordnungszahl der Familie, erweiset sich also in sehr regelmässiger Weise abhängig von der Grösse des Atomgewichtes.

Es ist aber zu beachten, dass die letzten drei Familien V, VI, VII dem Wasserstoffe und ebenso den Metallen gegenüber nicht denselben Werth zeigen wie gegen Sauerstoff. Von der Familie IV ab gerechnet nimmt der Werth gegen Sauerstoff und andere negative Elemente um je eine Einheit zu, gegen Wasserstoff und andere positive Elemente um je eine Einheit ab, wie die vorstehende Zusammensetzung der Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen zeigt.

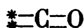
§ 41. **Mögliche Fehler bei Bestimmung des chemischen Werthes.** Ausser den in den vorhergehenden Betrachtungen zur Ermittelung des chemischen Werthes benutzten bilden die Elemente noch zahlreiche andre Verbindungen, aus denen man z. Th. eine andere Grösse des chemischen Werthes berechnen könnte, und zwar aus den meisten eine geringere, aus einzelnen aber auch eine grössere.

Zu klein findet man den chemischen Werth in allen den Fällen, in welchen das untersuchte Element nicht so viele andere Atome bindet, wie es zu binden vermag, wenn also nicht alle seine Affinitäten gesättigt sind. Das vierwerthige Kohlenstoffatom vermag vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Chlor zu binden oder auch zwei zweiwerthige Sauerstoffatome:

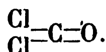


Sumpfgas, Chlorkohlenstoff, Kohlensäure.

Kommt aber wenig Sauerstoff mit viel glühender Kohle in Berührung, so kann nicht jedes Atom soviel erhalten, wie es zu binden im Stande ist, sondern es entsteht das Kohlenoxyd, dessen Molekulargewicht durch die Formel:



dargestellt wird. Aus dieser Zusammensetzung etwa schliessen zu wollen, dass das Kohlenstoffatom zweiwerthig sei, würde sehr fehlerhaft sein; denn die zwei nicht gesättigten Affinitäten sind gleichwohl vorhanden. Dass hier in der That zwei Affinitäten ungesättigt sind, wie die Sternchen andeuten, ergiebt sich aus der Thatsache, dass das Kohlenoxyd noch zwei Atome Chlor aufzunehmen vermag zu Chlorkohlenoxyd oder Phosgen:

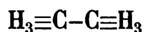


Aehnliche zur Bestimmung des chemischen Werthes ungeeignete Verbindungen sind das Stickoxyd NO, die sogenannte

Untersalpetersäure NO_2, das Nitrosylchlorid NOCl u. a. m. Man bezeichnet sie als *ungesättigte Verbindungen* oder als Verbindungen *mit ungesättigten Affinitäten* oder *Valenzen*. Zu ihnen sind auch die Metalle im isolirten Zustande zu rechnen, deren Molekeln (§ 27) aus einzelnen Atomen bestehen, wie Hg, Cd, Zn.

Es giebt aber noch eine andre Art von Verbindungen, welche nicht so viele einwerthige Atome enthalten, wie dem Werthe der in ihnen sich findenden mehrwerthigen entsprechen würde, die wir gleichwohl nicht als ungesättigt betrachten können, nämlich alle diejenigen, welche mehr als *ein* mehrwerthiges Atom in der Molekel enthalten. Denn in diesen ist eine gewisse Zahl von Valenzen schon zum Zusammenhalte der mehrwerthigen Atome erforderlich, ohne dass wir mit Sicherheit angeben könnten, wie viele.

Wären uns z. B. vom Kohlenstoffe nur die Verbindungen C_2H_6, Aethan, C_2H_4, Aethylen, und C_2H_2, Acetylen, bekannt, so könnten wir über den chemischen Werth dieses Elementes sehr in Zweifel sein. Um gleichwohl zu einer richtigen Bestimmung des Werthes zu gelangen, könnte man zwar versuchen, die zur gegenseitigen Bindung der mehrwerthigen Atome erforderlichen Valenzen in Rechnung zu stellen; doch kann auch das zu Irrthümern führen. Beim Aethan erhielte man so allerdings eine richtige Zahl, 6 Valenzen für H und 2 für C, im ganzen 8 für 2 C; für das Aethylen aber 4 für H und 2 für C, also nur 6, und für das Acetylen gar nur 2 für H und 2 für C, also 4. Das Kohlenstoffatom würde darnach irrthümlich als drei- oder gar zweiwerthig befunden werden. Da wir aus dem Sumpfgase den Kohlenstoff als vierwerthig kennen, so wird die Wahrnehmung, dass in den beiden letzten Verbindungen der Kohlenstoff weniger Wasserstoff bindet als im Aethan, durch die Annahme erklärt, dass die Kohlenstoffatome gegenseitig *mit mehr als einer Valenz* sich binden:



Aethan,



Aethylen,



Acetylen.

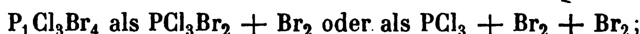
Aus Betrachtungen dieser Art geht hervor, dass *der chemische Werth mit Sicherheit nur aus der Zusammensetzung solcher Verbindungen abgeleitet werden kann, welche nur je ein Atom des mehrwerthigen Elementes in der Molekel enthalten*, weil wir bei Gegenwart mehrer zunächst nicht wissen, wie viele Valenzen sie zu ihrer gegenseitigen Bindung verbrauchen. Ausserdem aber haben wir uns möglichst zu versichern, dass *ungesättigte Affinitäten in der Verbindung nicht vorkommen.*

Die Entscheidung, ob dies der Fall sei, ist oft schwer zu treffen, da, wie schon oben § 40 angegeben, bei geringer Stärke

der Verwandtschaft die Elemente nicht die volle Zahl einwerthiger Atome festhalten.

Man sieht, dass die Bestimmung des Werthes eine nur mit Vorsicht zu lösende Aufgabe ist; und man darf sich daher nicht wundern, dass sie nicht immer richtig ausgefallen, der Werth nicht selten zu klein gefunden worden ist.

§ 42. **Unregelmässigkeiten des chemischen Werthes.** Die grosse Regelmässigkeit in der Abhängigkeit des chemischen Werthes von der Grösse des Atomgewichtes ist nicht ohne Ausnahmen. Es giebt unzweifelhaft Verbindungen, welche mehr Chlor, Brom oder Sauerstoff enthalten, als dem regelrechten chemischen Werthe entsprechen würde. Man kann zwar manche dieser Verbindungen als sogenannte Molekularaggregate, entstanden durch Zusammenkrystallisiren mehrer fertiger, in sich geschlossener Molekeln betrachten, so z. B. die schön krystallisirende Verbindung:



$$P_1Cl_3Br_4 \text{ als } PCl_3Br_2 + Br_2 \text{ oder als } PCl_3 + Br_2 + Br_2;$$

dieselbe Betrachtung ist vielleicht auch noch zulässig bei dem leicht zerfallenden Kaliumtrijodid $KJ_3 = KJ + J_2$, aber sie versagt bei anderen Stoffen. Goldchlorid, $AuCl_3$, ist unzweifelhaft eine richtige chemische Verbindung, und das Gold daher dreiwerthig und nicht, wie es seine Zugehörigkeit zur ersten Familie erwarten liess, nur einwerthig. Das Oxyd des Kupfers CuO könnte, da es nicht flüchtig, sein Molekulargewicht daher unbekannt ist, wohl als $Cu — O — O — Cu$ gedeutet werden; bei dem Chlorid $CuCl_2$ ist eine dem entsprechende Auffassung aber nicht möglich. Zudem ist das Kupfer isomorph mit dem zweiwerthigen Zink und daher ohne Zweifel selbst zweiwerthig. Seine Zugehörigkeit zur Familie I zeigt sich aber darin, dass das Chlorid $CuCl_2$ nicht flüchtig ist, sondern zunächst die Hälfte seines Chlores verliert und sich als Chlorür verflüchtigt. Jedoch ist dessen Molekulargewicht aus der von Victor Meyer bestimmten Dampfdichte zu Cu_2Cl_2 berechnet worden, also ebenfalls einem zweiwerthigen Elemente entsprechend: $Cl — Cu — Cu — Cl$. Wir müssen uns zur Zeit begnügen, derartige Ausnahmefälle zu verzeichnen, ohne für sie eine besondere Erklärung geben zu können.

§ 43. **Theoretische Deutung des chemischen Werthes; Wesen der Affinität.** Da die Wissenschaft sich nicht mit der einfachen Kenntnis der Thatsachen begnügt, sondern die Erforschung ihres ursächlichen Zusammenhanges erstrebt, so hat auch die theoretische Chemie die Aufgabe, eine Erklärung der sehr merkwürdigen Thatsache zu versuchen, dass der chemische Werth für verschiedene Elemente in regelmässigem Wechsel verschieden ist. Diese Erklärung ist darum sehr schwierig zu geben, weil wir über die Ursache der Entstehung der chemischen Verbindungen überhaupt sehr wenig wissen. Wir be-

zeichnen diese Ursache nach einem alten Brauche als Affinität oder Verwandtschaft, weil die alten Chemiker meinten, es seien nur die Stoffe befähigt, sich mit einander zu verbinden, welche eine gewisse verwandtschaftliche Aehnlichkeit besässen. Diese Ansicht hat der entgegengesetzten weichen müssen, dass die Stoffe sich um so eher verbinden, je verschiedenartiger sie sind; der Ausdruck aber ist geblieben.

Wir betrachten die Affinität in der Regel als eine Anziehungskraft, welche in den Atomen ihren Sitz habe. Diese Annahme ist nicht die einzig mögliche und nicht einmal die wahrscheinlichste, aber vor der Hand die bequemste und daher ziemlich allgemein angenommene. Wir benutzen sie auch hier, indem wir andere, wenn auch sehr einleuchtende, aber noch nicht völlig genügend entwickelte Hypothesen, welche von der Annahme einer Anziehungskraft abzusehen erlauben, zunächst bei Seite lassen. Die Affinität ist wahrscheinlich nahe verwandt, wenn nicht identisch mit elektrischer Anziehung; doch lässt sich auch darüber bestimmtes zur Zeit nicht aussagen.

Wirksam ist die Affinität oder Verwandtschaftskraft nur auf sehr geringe Entfernungen; denn die Stoffe verbinden und zersetzen sich nur bei unmittelbarer Berührung. Sie ist daher keinenfalls unmittelbar identisch mit der Anziehung, welche durch gewöhnliche elektrische Ladung oder Magnetisirung entsteht und auf ziemlich grosse Entfernungen wirkt. Es lässt sich aber sehr wohl eine derartige Vertheilung elektrischer oder magnetischer Massen in dem Atome denken, dass aus ihr eine ebenfalls nur auf sehr kleine Entfernungen wirksame Anziehung entstehen würde. Es wäre indessen zur Zeit noch verfrüht, derartige Hypothesen weiter zu verfolgen.

Lassen wir aber die Frage nach dem eigentlichen Wesen der Affinität noch bei Seite, so können wir doch aus der Verschiedenheit des chemischen Werthes einige nicht unwahrscheinliche Folgerungen ziehen. Die Affinität hat ohne Zweifel die Wirkung, dass die sich verbindenden Atome in bestimmter Entfernung von einander festgehalten werden. Denn der Raum, den eine Verbindung im starren oder tropfbaren Zustande einnimmt, ist fest bestimmt und nur mit der Temperatur und dem Drucke in gesetzmässiger Weise veränderlich, hängt aber ab von der Natur der Bestandtheile. Unbeweglich können die Atome nicht sein in den Lagen, welche die Affinität ihnen anweiset; denn die mechanische Wärmetheorie lehrt unzweifelhaft, dass nicht nur die Molekeln als solche, sondern auch in ihnen die Atome sehr lebhafte Bewegungen ausführen; diese müssen um die Gleichgewichtslagen stattfinden, schwingend, rotirend oder wie sonst immer sie geschehen mögen.

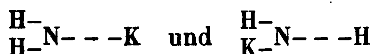
Im starren Zustande lagern sich die Molekeln der meisten Stoffe in regelmässiger Weise zu Krystallen zusammen, deren

Form durch die Zusammensetzung der Molekeln und die Natur der in ihnen enthaltenen Atome so bestimmt wird, dass sie für beide charakteristisch ist. Da in den Krystallen bestimmte Richtungen von anderen verschieden sind, die Art dieser Verschiedenheit aber von der Zusammensetzung der Molekeln und der Natur der Atome abhängt, so liegt es nahe anzunehmen, dass auch in den Molekeln und in den Atomen schon verschiedene Richtungen fest bestimmt seien. In diesen ist die Affinitätsanziehung wirksam, indem sie die angezogenen anderen Atome in Orte zu bringen und dort fest zu halten sucht, welche in diesen Richtungslinien liegen, und zwar in bestimmten Abständen vom Mittel- oder Schwerpunkt des ersten Atomes. Diese Abstände der Massenmittelpunkte können für verschiedene Atome sehr verschieden sein. Neben einem einwerthigen Atome wird nur ein solcher Ort vorhanden sein, in welchem ein anderes Atom festgehalten wird, neben einem zweiwerthigen zwei, einem dreiwerthigen drei u. s. w. bis zu 8 Orten.

Wir dürfen es auch wagen, die Lage dieser Orte im Raume etwas näher zu bestimmen. Für zwei mit einander verbundene einwerthige Atome wird nur der Abstand beider bestimmt sein; im übrigen wird sich das System in jeder Lage im Gleichgewicht befinden. Damit dürfte es zusammenhängen, dass aus zwei einwerthigen Atomen gebildete Verbindungen meist regulär krystallisiren. Neben einem mehrwerthigen Atome muss eine dem chemischen Werthe entsprechende Anzahl von Orten und zwar in möglichst symmetrischer Vertheilung vorhanden, und die Abstande müssen gleich sein. Denn wären letztere ungleich oder die Vertheilung unsymmetrisch, so müssten durch Vertauschung der Orte »isomere« Verbindungen, d. h. Verbindungen gleicher Zusammensetzung, aber ungleicher Eigenschaften, z. B. zwei Kalihydrate:


K–O– – –H und H–O– – –K

und zwei Kaliumamide:


$\begin{matrix}H-\\H-\end{matrix}$N– – –K und $\begin{matrix}H-\\K-\end{matrix}$N– – –H

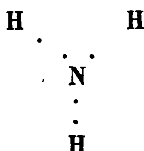
entstehen. Dergleichen Isomerien hat man zwar öfter zu beobachten geglaubt; diese Beobachtungen sind aber bei näherer Untersuchung stets als irrthümlich erkannt worden. Sind demnach höchst wahrscheinlich die Orte in gleichen Abständen vollkommen symmetrisch vertheilt, so werden sie alle auf einer Kugelfläche liegen und zwar bei einem zweiwerthigen Atome wahrscheinlich einander diametral gegenüber, bei einem dreiwerthigen in einem grössten Kreise um je 120° von einander entfernt, bei einem vierwerthigen wie die Ecken eines regulären Tetraëders im Raume vertheilt, bei einem sechswerthigen wie

die Ecken eines Octaëders oder die Mittelpunkte der Würfelflächen und bei einem achtwerthigen wie die Ecken eines regulären Würfels oder die Flächenmitten des Octaëders. Für fünf und sieben Orte ist eine vollkommen symmetrische Vertheilung auf der Kugeloberfläche nicht möglich. Wahrscheinlich wird aber auch hier eine so weit möglich gleichförmige Vertheilung statt haben.

Auf Grund dieser Annahmen kann man sich nun leicht ein Bild machen von der Configuration der Molekeln, welche ausser einem mehrwerthigen nur einwerthige Atome enthalten. Zwei mit einander oder mit einem zweiwerthigen verbundene einwerthige Atome werden in einer geraden Linie liegen:



drei einwerthige mit einem dreiwerthigen in einer Ebene



und vier einwerthige um ein vierwerthiges, wie die Ecken eines Tetraëders um dessen Mittelpunkt gruppirt liegen. In der That haben physikalische Untersuchungen solcher Verbindungen es höchst wahrscheinlich gemacht, dass ihre Molekeln wirklich diese Formen besitzen*).

Die Vorstellungen werden aber schwierig, wenn die einwerthigen Atome durch mehrwerthige ganz oder theilweise ersetzt werden, da nicht wohl ein Atom mehre verschiedene Orte zu gleicher Zeit einnehmen kann. Diese Schwierigkeit kann man durch die Annahme zu beseitigen versuchen, dass das Atom die verschiedenen Orte abwechselnd einnehme, zwischen ihnen wie ein Pendel hin und her sich bewege oder sie rotirend durchlaufe. Diese Vorstellung findet eine Unterstützung in der häufig beobachteten Thatsache, dass Verbindungen, in welchen mehrwerthige Atome mehrfach mit einander verbunden anzunehmen sind, einen grösseren Raum beanspruchen, als wenn die mehrwerthigen Atome nur durch je eine Bindung mit einander zusammenhängen. Auch spricht dafür ferner die Beobachtung, dass Verbindungen, welche mehrfach mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthalten, gerade zwischen diesen leicht auseinander gespalten werden. Immerhin sind alle Vorstellungen dieser Art zur Zeit noch viel zu hypothetisch, als dass

*) Aus der Reibung der Gase kann man auf die Grösse dcs Querschnittes ihrer Theilchen Schlüsse ziehen, welche die angegebenen Vorstellungen zu bestätigen scheinen.

man zu grossen Werth auf sie legen dürfte; doch sind sie nicht ohne Nutzen, weil sie uns ermöglichen, die beobachteten Thatsachen unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen.

§ 44. Erforschung der Constitution chemischer Verbindungen. Von dem chemischen Werthe der Elemente hängt die Zusammensetzung der aus ihnen gebildeten Verbindungen wesentlich ab, und zwar nicht nur die Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome, sondern auch die Art, wie dieselben mit einander verbunden sind. Ob es möglich sei, letztere zu erforschen und sicher zu erkennen, ist lange Zeit streitig gewesen. Während ein Theil der Chemiker dies versuchte, wurde deren Bestreben von anderen für durchaus eitel und aussichtslos erklärt. Doch konnten auch diese gewisser Vorstellungen über die Art und Weise der Vereinigung der Atome so wenig entbehren, dass sie sogar Zweifel an der Richtigkeit und Zulässigkeit dieser ihrer Vorstellungen als unberechtigt zurückwiesen. Merkwürdigerweise hat der mehr als zwanzigjährige Streit damit geendet, dass gerade diese alten Dogmen umgeworfen und durch neue Annahmen ersetzt wurden, deren consequente Durchführung zu einer früher ungeahnten Einsicht in die Beschaffenheit chemischer Verbindungen geführt hat. Gegenwärtig bildet die Erforschung der »Constitution« oder »Structur« der Verbindungen eine der Hauptaufgaben der chemischen Wissenschaft, besonders der »organischen« Chemie, welche sich mit den Verbindungen des Kohlenstoffes beschäftigt. Diese Untersuchungen sind im Laufe des letzten halben Jahrhunderts durch die eifrigen Bemühungen zahlreicher Forscher zu einer solchen Vollendung und Sicherheit gediehen, dass ihre Ergebnisse wie feststehende Wahrheit fast nur noch dogmatisch in den Lehrbüchern vorgetragen zu werden pflegen ohne genaue Darlegung des Weges, auf dem man zu dieser Tiefe der Erkenntnis gelangt ist. Es ist aber nicht nur für jeden, der sich eingehend mit diesen Dingen zu beschäftigen hat, wünschenswerth genau den Grund zu kennen, auf dem unser Wissen ruht, sondern auch für die allgemeine Kulturgeschichte und die Geschichte der Wissenschaften insbesondre haben diese ausgedehnten Untersuchungen Bedeutung als eines der auffallendsten Beispiele vom Eindringen des menschlichen Geistes in Dinge, die der unmittelbaren sinnlichen Wahrnehmung verschlossen sind. Der Weg, den die Wissenschaft durchlaufen musste, um auf den gegenwärtigen Stand zu gelangen, war weit und nicht frei von Irrgängen. Wenn wir aber, zurückblickend, das wesentliche vom unwesentlichen sondern, so lassen sich die Grundzüge dieser Entwickelung ohne Schwierigkeit klar und übersichtlich darstellen.

Der Hauptunterschied der jetzigen Anschauung von der früheren liegt darin, dass vormals mehr oder weniger bestimmt angenommen wurde, an dem Zusammenhange der chemischen

Verbindungen sei stets die Gesammtheit der in ihr enthaltenen Atome, wenn auch mit verschiedener Intensität ihrer Wirkung, betheiligt, während, je weiter die Kenntnis vorschritt, mehr und mehr erkannt wurde, dass zwar diese Gesammtheit nicht ganz einflusslos ist, dass jedoch die eigentliche chemische Bindung nur von Atom zu Atom stattfinde, die Atome wie die Glieder einer Kette sich an einander reihen, und der Zusammenhang aufhört, sobald nur ein einziges Glied der Kette herausgenommen wird. Diese Art der Verbindung wird als »Atomverkettung« bezeichnet. Sie ist nicht plötzlich, sondern Schritt für Schritt erst mehr geahnt, dann wirklich erkannt worden.

Die Nothwendigkeit, bis auf die Atome zurückzugehen, ist erst vor etwa dreissig Jahren klar und bestimmt ausgesprochen worden, 1857 von A. Kekulé und 1858 von A. S. Couper. Diese Lehre von der Verkettung der Atome ist aus der Untersuchung der organischen Verbindungen hervorgegangen und findet auch heute noch vorzugsweise auf diese Anwendung; doch sind von ihnen aus auch vielfache Rückschlüsse auf die Constitution anorganischer Verbindungen gezogen worden.

Erst durch diese Theorie der Atomverkettung hat die längst bekannte Thatsache, dass bei ganz gleicher Zusammensetzung zwei oder mehr chemische Verbindungen ganz verschiedene Eigenschaften haben können, ihre Erklärung gefunden. Dieses merkwürdige Verhalten wird schon seit geraumer Zeit als »Isomerie« bezeichnet von ἴσος, gleich, und μέρος, der Theil. Isomere Stoffe sind also solche, welche gleiche Bestandtheile, ἴσα μέρη, enthalten. Man unterscheidet als besondre Unterarten der Isomerie die »Metamerie« und »Polymerie«, indem man unter Metamerie diejenigen Fälle begreift, in welchen die Bestandtheile in genau gleicher Zahl und Menge, aber in anderer Anordnung, in durch Umlagerung, »Metastase«, veränderter Gruppirung sich finden; unter »Polymerie« (oder besser eigentlich »Pleomerie«) diejenigen, in denen zwar das relative Verhältnis aller Bestandtheile das gleiche, aber die absolute Zahl der im Molekulargewichte enthaltenen Atome verschieden, in der einen Verbindung doppelt, dreifach so gross als in der anderen ist.

Der Erforschung der Atomverkettung dienen verschiedene Hülfsmittel, die sich gegenseitig unterstützen und ergänzen. Zunächst kann man in manchen, jedoch nur in den einfacheren Fällen die Verkettung rein theoretisch aus der Zusammensetzung und dem Molekulargewichte der Verbindung und dem chemischen Werthe ihrer Bestandtheile ableiten. Dies ist jedoch nur da ausführbar, wo nur eine einzige Combinationsform möglich, die Zusammensetzung nur eine Deutung zulässt. Wo die Verhältnisse so einfach nicht liegen, benutzt man die Analyse und Synthese, indem man die allerdings nicht immer zutreffende Annahme macht, dass, was bei der Zersetzung einer Verbindung

von ihren Bestandtheilen beisammen bleibt, auch vorher verbunden war, und umgekehrt, was vor der Bildung vereinigt war, bei derselben nicht getrennt werde. Endlich hat man in der durch unzählige Vergleichungen ermittelten Abhängigkeit der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften von der Atomverkettung ein sehr wichtiges Hülfsmittel zur Erforschung der letzteren.

§ 45. Theoretische Ermittelung der möglichen Combinationsformen. Nachdem die Zusammensetzung des Molekulargewichtes einer Verbindung empirisch ermittelt worden, ist zu untersuchen, in welcher Art die Atome in ihr verkettet sein können. Diese Aufgabe ist, wo nöthig, mit Hülfe der Permutationsrechnung zu lösen; sie ist also eigentlich eine mathematische. Es ergiebt sich hier sogleich, dass nicht für jede beliebige Anzahl von Atomen eine zusammenhängende Combination gefunden werden kann; namentlich ist die Zahl der einwerthigen Atome begrenzt, weil jedes derselben nur mit einem anderen sich verbinden kann, die Kette weiter zu verlängern aber nicht im Stande ist. Aus einwerthigen Atomen allein kann daher keine andere Verbindung als eine nach dem Typus I § 40 zusammengesetzte entstehen; aus einem mehrwerthigen und mehren einwerthigen nur Verbindungen nach den Typen II bis VIII. Die Zahl der einwerthigen Atome, welche in die Verbindung eintreten können, entspricht der Valenz des mehrwerthigen Atomes. Tritt ein zweites, drittes u. s. w. mehrwerthiges hinzu, so werden für seine Bindung je zwei Valenzen verbraucht, sind also für einwerthige nicht mehr verfügbar; die Zahl der einwerthigen kann also nicht um die Zahl der neu hinzukommenden Valenzen wachsen, sondern um zwei weniger für jedes neue Atom. Bezeichnen wir nun mit n_1, n_2, n_3, n_4 etc. die Anzahl der ein-, zwei-, drei-, vier- und mehrwerthigen Atome, so ist die Zahl der einwerthigen höchstens:

$$n_1 = 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5 + 6n_6 + 7n_7 + 8n_8 - 2(n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 - 1)$$
$$= 2 + 1n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6 + 5n_7 + 6n_8$$

oder, wenn, wie gewöhnlich in den organischen Verbindungen, nur ein- bis vierwerthige Atome vorkommen:

$$n_1 = 2 + 1n_3 + 2n_4.$$

Die Zahl der zweiwerthigen Atome ist also ohne Einfluss auf die der einwerthigen; diese beträgt für jedes dreiwerthige eins und für jedes vierwerthige zwei mehr als zwei.

Da nun wirklich keine Verbindungen gefunden wurden, in welchen die Anzahl n_1 der einwerthigen grösser wäre, so liegt hierin wieder eine Bestätigung der Valenz- und Atomverkettungslehre.

So lange nur ein mehrwerthiges Atom in dem Molekulargewichte sich findet, ist die Zusammensetzung eindeutig bestimmt, mögen die einwerthigen einander gleich oder von verschiedener Natur sein, weil die Valenzen eines und desselben Atomes einander gleichwerthig zu erachten sind (§ 43) und es daher gleichgültig ist, durch welche derselben das eine oder andere Atom gebunden wird. Eindentig sind demnach z. B. folgende Formeln:

CH_4	CH_3Cl	CH_2Br_2	$CHBr_3$	CH_2ClBr
Methan,	Chlormethyl,	Methylenbromid,	Bromoform,	Chlorbrommethan.

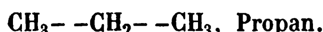
Ob auch bei Verschiedenheit aller vier einwerthigen Elemente die Formel eindeutig bleibt, ist eine noch offene, jedoch wahrscheinlich zu verneinende Frage (vergl. § 54).

Treten zwei mehrwerthige Atome zusammen, so bleibt die Formel eindeutig, so lange alle Affinitäten durch einwerthige gesättigt und letztere alle von einer Art sind. Eindeutig sind:



$C_2H_6 = H_3C\text{- -}CH_3$ Aethan, $\quad CNH_5 = H_3C\text{- -}NH_2$ Methylamin.

Auch drei unter sich gleiche mehrwerthige können mit einer Art einwerthiger nur eine einzige Form einer gesättigten Verbindung eingehen, z. B.:



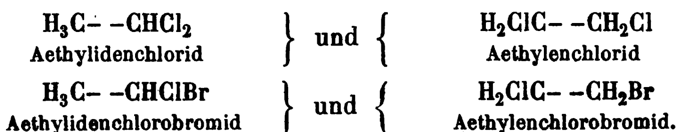
$CH_3\text{- -}CH_2\text{- -}CH_3$, Propan.

Die Eindeutigkeit bleibt erhalten, auch wenn in einer zwei einander gleiche mehrwerthige Atome enthaltenden Verbindung ein einzelnes einwerthiges Atom von den anderen verschieden ist, z. B.:



$H_3C\text{- -}CH_2Cl$ Chloraethyl, $\quad H_3C\text{- -}CH_2J$ Jodaethyl, $\quad Cl_3C\text{- -}CHCl_2$ Pentachloraethan;

aber der Eintritt eines zweiten einwerthigen Atomes anderer Natur hebt die Eindeutigkeit auf; denn durch den Eintritt des ersten ist die Gleichheit der beiden mehrwerthigen Atome aufgehoben worden, so dass es nicht mehr gleichgültig ist, mit welchem von ihnen sich das zweite verbindet. Hier sind also Isomerien möglich und in der That auch in der berechneten Anzahl beobachtet worden. So lange nur zwei Atome neuer Art eintreten, ist es gleichgültig, ob sie einander gleich oder verschieden sind. Für $C_2H_4Cl_2$ und C_2H_4ClBr sind nur zwei Formen möglich:



$H_3C\text{- -}CHCl_2$ Aethylidenchlorid } und { $H_2ClC\text{- -}CH_2Cl$ Aethylenchlorid

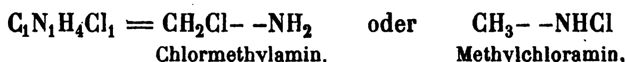
$H_3C\text{- -}CHClBr$ Aethylidenchlorobromid } und { $H_2ClC\text{- -}CH_2Br$ Aethylenchlorobromid.

Wächst aber die Zahl der Verschiedenheiten, so nehmen auch die Isomerien zu. Sind schliesslich alle 6 einwerthigen Atome verschieden, so haben wir ihrer zehn verschiedene, wie sich durch einfache Permutation leicht ergiebt. Bezeichnen wir die sechs einwerthigen Atome mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, so haben wir folgende Combinationen:

an dem einen C			am andern C		
1	2	3	4	5	6
1	2	4	3	5	6
1	2	5	3	4	6
1	2	6	3	4	5
1	3	4	2	5	6
1	3	5	2	4	6
1	3	6	2	4	5
1	4	5	2	3	6
1	4	6	2	3	5
1	5	6	2	3	4

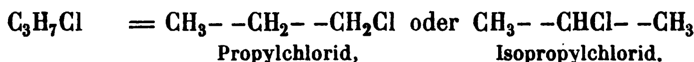
oder $(4 + 3 + 2 + 1) = 10$ Combinationen.

Bei drei gleichen oder zwei verschiedenen mehrwerthigen Atomen tritt die Möglichkeit der Isomerie schon mit dem ersten einwerthigen Atome anderer Art ein:



$C_1N_1H_4Cl_1 = CH_2Cl\!-\!-NH_2$ oder $CH_3\!-\!-NHCl$

Chlormethylamin, Methylchloramin,



$C_3H_7Cl = CH_3\!-\!-CH_2\!-\!-CH_2Cl$ oder $CH_3\!-\!-CHCl\!-\!-CH_3$

Propylchlorid, Isopropylchlorid.

Mit der Zahl der mehrwerthigen und der Verschiedenheit der einwerthigen nimmt die Zahl der Isomerien ausserordentlich rasch zu, so dass sie bald nicht mehr zu übersehen ist. Während z. B. drei Kohlenstoffatome mit acht einwerthigen gleicher Art nur in einer Form sich verbinden können, ergeben sich für acht einwerthige verschiedener Art nicht weniger als 280 Combinationsformen. Es ist daher ersichtlich, dass die Bestimmung der Atomverkettung einer gegebenen Verbindung lediglich durch Rechnung nur in den allereinfachsten Fällen einige Aussicht auf Erfolg hat.

§ 46. **Bestimmung der Verkettung durch Synthese und Analyse.** Ein sehr wichtiges Hülfsmittel zur Erforschung der Atomverkettung besteht in der Zerlegung und Zusammensetzung der Verbindungen. Die Schlüsse aus dieser ruhen auf der Voraussetzung, dass die vor der Vereinigung zweier Verbindungen schon mit einander vereinigten Atome auch nach derselben noch mit einander verbunden bleiben, und dass andererseits die bei der Zerlegung beisammen bleibenden Atome schon vorher verbunden waren. Diese Schlussfolgerung ist schon lange vor der

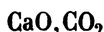
Aufstellung der Verkettungslehre vielfach benutzt worden; aber merkwürdigerweise wurden die früher auf sie gegründeten Ansichten durch die Erkenntnis der Atomverkettung uuhaltbar und sind nach heftigem Streite der Meinungen verlassen worden.

Die uralte Wahrnehmung, dass aus Säure und Basis ein Salz entstehe, das in diese Bestandtheile wieder zerlegt werden könne, hatte zu der sehr einleuchtenden Ansicht geführt, dass Säure und Basis als solche in dem Salze vorhanden seien. Aus der Zersetzung des Calciumcarbonates:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

folgerte man, dass dasselbe die »näheren« Bestandtheile Calciumoxyd, CaO, und Kohlensäure, CO_2, enthalte, ihm also die Formel:



$$CaO, CO_2$$

zukomme, und entsprechende Formeln anderen Salzen, z. B.:



CaO,SO_3	K_2O,SO_3	$3\,CaO,P_2O_5$
Calciumsulfat,	Kaliumsulfat,	Calciumphosphat.

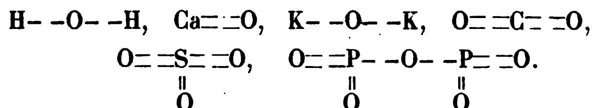
Ganz entsprechende Formeln wurden für die Säuren gebraucht:



H_2O,SO_3	$3\,H_2O,P_2O_5$
Schwefelsäure,	Phosphorsäure,

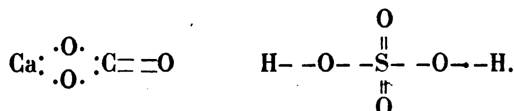
und andere mehr.

Formeln dieser Art benutzt man gegenwärtig nur noch für sogenannte »Molekularaggregate«, Verbindungen mit Krystallwasser u. dgl. Dass sie für eigentliche chemische Verbindungen nicht mehr zulässig sind, erhellt aus der Erwägung, dass die hier als verbunden angesehenen Atomgruppen in sich geschlossen und gesättigt sind, also keine Valenzen zur Verbindung mit einander zur Verfügung haben:



$$H{-}{-}O{-}{-}H, \quad Ca{=}{=}O, \quad K{-}{-}O{-}{-}K, \quad O{=}{=}C{=}{=}O,$$
$$O{=}{=}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{=}{=}O, \quad O{=}{=}\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}{-}O{-}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}{=}{=}O.$$

Es sind daher alle jene als »dualistische« wegen ihrer Zweitheilung bezeichneten Formeln aufgegeben und durch andre ersetzt worden, in welchen die Bindung durch Vermittelung der Sauerstoffatome angenommen wird:



$$Ca\colon\begin{matrix}\cdot O\cdot\\ \cdot O\cdot\end{matrix}\colon C{=}{=}O \qquad H{-}{-}O{-}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}{-}O{-}{-}H.$$

Der Grundsatz aber, auf dem sie wesentlich ruhten, dass, was vereinigt war, auch in der Regel als zusammenbleibend

angesehen werde müsse, ist beibehalten worden und wird sogar strenger als früher, jedoch stets so gehandhabt, dass die Atomverkettungsregeln erfüllt werden.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Weingeist findet z. B. nach folgender Gleichung statt:

$$C_2H_6O + HCl = C_2H_5Cl + HOH$$

Weingeist + Chlorwasserstoff = Chloraethyl + Wasser

und es fragt sich, was hier zusammen bleibt.

Erstens sind dies die zwei Kohlenstoffatome mit mindestens vier Wasserstoffatomen; diese könnte man also im Weingeist sowohl wie in dem aus ihm entstehenden Chloraethyl vorhanden annehmen:

$$C_2H_4,H_2O \qquad C_2H_4,HCl$$

Weingeist, Chloraethyl;

aber die Atomgruppen H_2O, Wasser, und HCl, Chlorwasserstoff, sind in sich geschlossene, gesättigte Gruppen, welche keine Valenzen zur Verbindung mit anderen übrig haben. Wir können daher höchstens ein Wasserstoffatom im Weingeist mit Sauerstoff verbunden annehmen, d. i. die mit einer verfügbaren Valenz ausgerüstete Gruppe »Hydroxyl«, –O– –H; und zwar muss diese mit dem Kohlenstoffe verbunden sein, der ausserdem allen übrigen Wasserstoff binden muss, also:

$$C_2H_5– –O– –H.$$

Wirkt nun Chlorwasserstoff ein, so spaltet sich ohne Frage der Sauerstoff ab, da er nachher nicht mehr mit Kohlenstoff verbunden ist; das eine Wasserstoffatom, mit dem er verbunden ist, nimmt er mit; es fragt sich nur, ob er das zweite vom Kohlenstoff oder vom Chlor erhält. Da das einwerthige Chlor, um sich mit dem Kohlenstoff verbinden zu können, den Wasserstoff loslassen muss, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass dieses aus dem Chlorwasserstoff stammende Atom sich mit dem Hydroxyle verbindet. Damit erhalten wir, weil eine Gruppe aus zwei C-atomen eindeutig ist, die Formeln:

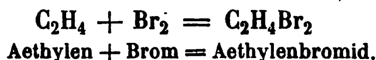
$$CH_3–CH_2–O–H + H–Cl = CH_3–CH_2–Cl + H–O–H$$

Weingeist, Chloraethyl.

Die bei solchen Umsetzungen zusammenbleibenden Gruppen von Atomen werden mit einem schon aus der Zeit Lavoisier's herrührenden Ausdrucke als »Radicale«, bezeichnet, als die Wurzeln, aus denen die Eigenthümlichkeiten der Verbindungen hervorgehen. Weingeist und Chloraethyl haben dieselbe Wurzel, das Radical Aethyl, C_2H_5.

Aus der Bildung und Zerlegung der Stoffe ziehen wir aber noch weitere Folgerungen für die Atomverkettung. Wenn ein

Atom oder Radical aus einer Verbindung aus- und ein anderes ihm gleichwerthiges eintritt, so nehmen wir an, dass dieses die Stelle jenes einnehme. So tritt das Chlor aus der Salzsäure an die Stelle des Hydroxyles, das an seiner Statt sich mit dem Wasserstoffe verbindet. Wir bezeichnen diese Ersetzung des einen Atomes oder Radicales durch ein anderes als »Substitution« und unterscheiden sie von der »Addition«, d. i. der einfachen Verbindung oder Vereinigung zweier Radicale oder Atome, z. B.:



$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

Aethylen + Brom = Aethylenbromid.

Auch die Addition wird nicht selten zur Ermittelung der Verkettung benutzt, indem man annimmt, dass die Anlagerung dort stattfindet, wo Affinitäten verfügbar sind.

§ 47. **Bestimmung der Verkettung aus den physikalischen Eigenschaften.** Zahlreiche Beobachtungen haben ergeben, dass die Atomverkettung einen sehr wesentlichen, bestimmenden Einfluss auf die Eigenschaften der Stoffe übt, so dass gar nicht selten zwei isomere, aus genau denselben Bestandtheilen gebildete Verbindungen gänzlich verschiedene Eigenschaften haben, lediglich in Folge anderer Verkettung der Atome, so z. B. der angenehm aetherisch riechende Essigaether und die stinkende Buttersäure und viele andere Materien. Nachdem für eine Reihe von Stoffen die Constitution einigermassen erforscht war, stellte sich bald heraus, welchen Einfluss dieselbe auf die Eigenschaften ausübt, so dass wir jetzt auch rückwärts aus den Eigenschaften auf die Verkettung schliessen können. Von physikalischen Eigenschaften kommen hauptsächlich in Betracht: Dichte, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Farbe, Löslichkeit, Krystallform, Geruch, Geschmack, physiologische Wirkung u. a. m. Es sind freilich noch nicht alle Eigenschaften in genügender Weise in ihrer Abhängigkeit von der Verkettung erkannt worden. Doch gelingt es täglich mehr und mehr, diese Beziehungen aufzudecken, und dann in der Regel auch bald, Stoffe von ganz bestimmten Eigenschaften herzustellen. Die neueren Synthesen der Farbstoffe namentlich liefern dafür glänzende Beispiele.

Die Verwendbarkeit der physikalischen Eigenschaften für die Erforschung der Atomverkettung beruht hauptsächlich darauf, dass sie in ganz regelmässiger Weise zu wechseln pflegen, wenn eine und dieselbe Aenderung der Verkettung wiederholt angebracht wird, alles übrige aber ungeändert bleibt. Vergleicht man z. B. eine Reihe organischer Verbindungen, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass jede folgende 1 C und 2 H in ihrem Molekulargewichte mehr enthält als die vorige, so zeigt häufig der Siedpunkt dieser Stoffe für jede $-CH_2-$gruppe eine ganz be-

stimmte Differenz. Dies findet jedoch nicht immer statt, sondern nur, wenn, abgesehen von jener kleinen Differenz von CH_2 in der Zusammensetzung, die Constitution und Verkettung sonst ganz gleich ist. Finden wir nun eine solche regelmässige Zunahme des Siedpunktes mit wachsendem Molekulargewichte, so pflegen wir rückwärts wieder auf ähnliche oder gleiche Atomverkettung zu schliessen. Die Lehrbücher der organischen Chemie liefern zahlreiche Beispiele dieser Regelmässigkeiten.

§ 48. Bestimmung der Verkettung aus dem chemischen Verhalten. Fast noch mehr als die physikalischen hängen die chemischen Eigenschaften von der Atomverkettung ab. Nachdem an verhältnismässig einfach zusammengesetzten Verbindungen, deren Verkettung entweder eindeutig oder doch leicht zu erforschen war, der Einfluss, den jede Atomgruppirung auf das Verhalten ausübt, festgestellt war, durfte man in complicirter zusammengesetzten, aber sich gleich verhaltenden Verbindungen dieselben Gruppen von Atomen annehmen. Fand man grössere oder kleinere Abweichungen, so suchte man wieder durch Vermehrung und Vergleichung der Beobachtungen deren Ursachen zu erforschen und gelangte so allmählich zu einem reichen Schatze von Regeln, nach welchen die Structur aus dem Verhalten erkannt werden kann.

Für jede öfter vorkommende Combination von Atomen, wie z. B. für Hydroxyl OH, Amid NH_2, Imid NH u. s. w. ist nicht nur das ihre Gegenwart anzeigende Verhalten der Verbindungen, sondern es sind auch die Unterschiede im Verhalten ermittelt worden, welche durch die Natur derjenigen Atome und Radicale bestimmt werden, an welche jene Atomgruppen gebunden sind. So giebt es z. B. nicht nur eine ganze Reihe von Merkmalen und Proben, durch welche die Gegenwart von Hydroxyl nachgewiesen wird, sondern wir können aus den Besonderheiten des Verhaltens der Stoffe auch mit grosser Sicherheit ermitteln, ob dieses Hydroxyl an Kohlenstoff oder etwa an Stickstoff gebunden ist, ob das C-atom, welches das Hydroxyl bindet, ausserdem mit Wasserstoff oder Sauerstoff oder nur mit Kohlenstoff verbunden ist. Mit anderen Worten: Wir haben Mittel, um die Atomgruppirungen:



$$=\!N{-}OH,\quad CH_2{-}OH,\quad =\!CH{-}OH,\quad \equiv\!C{-}OH,\quad -CO{-}OH$$

zu unterscheiden, und noch viele andere.

Enthält eine Verbindung Stickstoff, so lässt sich aus ihrem Verhalten folgern, ob dieser nur mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Kohlenstoff, mit Wasserstoff und Kohlenstoff oder nur mit Kohlenstoff verbunden ist.

Die Beziehungen zwischen der Atomverkettung und dem chemischen Verhalten bilden gegenwärtig den Hauptgegenstand der Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie und

werden daher in dieser Disciplin, wenn in der Regel auch nicht in systematischer Ordnung und Vollständigkeit vorgetragen*).

§ 49. **Geschichtliche Entwickelung der Atomverkettungslehre.** Unsere gegenwärtige Kenntnis der Atomverkettung ist keineswegs in ruhiger, gerade fortschreitender, systematischer Entwickelung gewonnen worden. Vielmehr hat man, in dem Maasse, wie die Zahl der untersuchten und analysirten organischen Verbindungen zunahm, immer mehr neue Formeln aufgestellt und diese abgeändert, wenn sie dem Zwecke nicht mehr zu entsprechen schienen. Vielfach wurde dabei der Phantasie und Willkür freier Lauf gestattet und Formeln aufgestellt, deren Sinn und Bedeutung heute oft kaum noch zu enträthseln ist. Es konnte natürlich nicht fehlen, dass die Meinungen dabei sehr auseinander gingen und Streitigkeiten entstanden, die um so heftiger geführt wurden, je schwieriger es war, die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht zu erweisen. Erst ganz allmählich sind die Streitpunkte geschlichtet und die einander widerstreitenden Ansichten vereinigt worden, so dass jetzt mit verschwindenden Ausnahmen alle Chemiker über die Berechtigung der nach den Regeln der Atomverkettungslehre aufgestellten Formeln einig sind. Diese Entwickelung brachte es mit sich, dass für die meisten Stoffe der richtige Ausdruck für ihre Zusammensetzung früher gefunden wurde als die Theorie, nach welcher er gebildet werden sollte. Gleichwohl ist diese Theorie nicht überflüssig; denn erstlich kommt sie bei der Formelbildung für jede neu entdeckte Substanz zur Anwendung; dann aber dient sie fort und fort zur Prüfung und Berichtigung schon früher aufgestellter Constitutionsformeln; und endlich liefert sie uns die philosophische Begründung der Lehren, welche dem erfahrenen Chemiker so geläufig sind, dass er sich kaum noch Rechenschaft giebt von den Grundlagen, auf welchen sie ruhen, deren Verständnis aber dem Anfänger Schwierigkeiten bereitet, wenn er nicht in systematischer Ordnung in dasselbe gründlich eingeführt wird. Wir wollen hier an einigen Beispielen zeigen, wie man verfährt oder verfahren müsste, um die Constitution einer organischen Verbindung zu ermitteln.

§ 50. **Beispiele für die Bestimmung der Atomverkettung.** Nehmen wir an, es sei die Structur der Klasse von organischen Verbindungen, welche, nach der arabischen Bezeichnung des Weingeistes, den allgemeinen Namen der Alkohole erhalten haben, unbekannt und solle ermittelt werden. Diese aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Stoffe sind durch gewisse, ihnen gemeinsame Eigenschaften charakterisirt, besonders dadurch, dass sie sich mit Säuren unter Aus-

*) Eine systematisch geordnete Darstellung dieser Beziehungen giebt: E. Lellmann, Principien der organischen Synthese, Berlin, 1887.

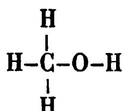
tritt von Wasser zu sogenannten Estern oder zusammengesetzten Aethern verbinden, aus welchen unter Wiederaufnahme des Wassers Alkohol und Säure zurückgewonnen werden können. Die Alkohole sind ein-, zwei- oder mehrwerthig, d. h. sie vermögen ein, zwei oder mehr Aequivalente einer Säure zu binden. Die einwerthigen enthalten mindestens ein, die zweiwerthigen zwei, die dreiwerthigen drei Sauerstoffatome, woraus wir schliessen dürfen, dass das Sättigungsvermögen mit dem Sauerstoffgehalte in nahem Zusammenhange stehe. Wir wollen uns auf die einwerthigen beschränken und von ihnen nur die an Wasserstoff reichsten betrachten, welche alle nach der Formel:



$$C_nH_{2n+2}O_1$$

zusammengesetzt sind, wo n jede ganze Zahl bedeuten kann, meist aber nur von 1 bis 30 variirt. Diese Alkohole sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest, dann aber leicht schmelzbar; sie sind durchweg, die höheren, kohlenstoffreicheren, wenigstens im luftleeren Raume, flüchtig und daher destillirbar. Die Flüchtigkeit nimmt mit steigendem Molekulargewichte im allgemeinen ab; doch ist bei grösserem Molekulargewichte nicht allemal der Siedpunkt höher. Alkohole mit gleichem Molekulargewichte, also isomere, haben ausnahmslos verschiedene Siedpunkte.

Um die Atomverkettung zu bestimmen, beginnen wir zweckmässig mit dem niedrigsten Gliede der Reihe, d. i. mit dem, dessen Molekulargewicht das kleinste von allen ist, dem Holzgeiste, für den n = 1, das Molekulargewicht $C_1H_4O_1$ ist. Diese Formel ist, wie leicht ersichtlich, eindeutig:



denn eine andere zusammenhängende Combination dieser sechs Atome lässt sich nicht aufstellen. Der Alkohol ist also eine Verbindung von Methyl, CH_3, und Hydroxyl, HO, was durch sein Verhalten, z. B. das gegen Säuren:



$$CH_3-OH + H-J = CH_3-J + HOH$$

bestätigt wird.

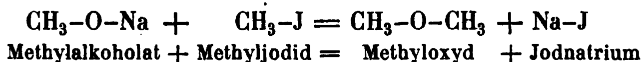
Da diese und analoge Reactionen allen Alkoholen gemeinsam sind, so wird es von vornherein wahrscheinlich, dass sie alle Hydroxyl enthalten. Für n = 2 erhalten wir die Formel des Weingeistes $C_2H_6O_1$, die nicht mehr eindeutig ist, vielmehr zwei mögliche Combinationsformen einschliesst:



$$CH_3-CH_2-OH \text{ und } CH_3-O-CH_3,$$

d. i. Aethylhydroxyl und Methyloxyd.

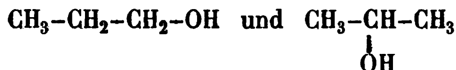
Dem Alkohol muss aber erstere Formel beigelegt werden, weil aus ihm bei Einwirkung von Säuren und anderen Stoffen das Radical Aethyl, C_2H_5, unverändert austritt, die C-atome also zusammenhängen. Die zweite Combination entspricht einer ebenfalls bekannten Verbindung, dem Methyloxyde, welches z. B. nach der Gleichung:



$$CH_3{-}O{-}Na + CH_3{-}J = CH_3{-}O{-}CH_3 + Na{-}J$$

Methylalkoholat + Methyljodid = Methyloxyd + Jodnatrium

entsteht. Einen dem Aethylalkohol isomeren anderen Alkohol giebt es nicht; wohl aber für n = 3 zwei verschiedene. Beide lassen ein Radical Propyl C_3H_7 als zusammenhängende Atomgruppe austreten, aber die Verbindungen, welche diese beiden Radicale eingehen, sind nicht identisch, sondern nur isomer; es können also auch die Radicale nur isomer sein. Drei Kohlenstoffatome aber lassen sich nur in einer Art verketten; der Unterschied muss also in der Art liegen, wie die Wasserstoffatome gebunden sind. Nach diesen Erwägungen haben wir nur zwei mögliche Formeln für die beiden Alkohole:



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \quad \text{und} \quad CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

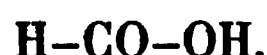
d. h. das Hydroxyl ist entweder zusammen mit zwei Wasserstoffatomen an eines der äusseren C-atome oder zusammen mit einem an das mittlere gebunden. Jetzt fragt es sich, welchem der beiden bekannten Alkohole C_3H_7OH die eine oder die andre Formel beizulegen ist. Der eine derselben entsteht mit dem Weingeiste bei der Gährung, findet sich daher im Fuselöl und siedet bei 97° C.; den anderen hat Friedel aus Aceton, C_3H_6O, und Wasserstoff in statu nascendi erhalten; er siedet bei 83° C.

Vergleichen wir nun obige beiden Formeln mit der des Aethylalkohols, so sehen wir sofort, dass die erste dieser viel ähnlicher ist als die zweite, indem in ihr das Hydroxyl zusammen mit zwei Wasserstoffatomen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das seinerseits nur mit einem anderen C-atome zusammenhängt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die erste Formel demjenigen der beiden Alkohole angehört, der dem Aethylalkohole in seinem Verhalten ähnlicher ist. Dies ist nun ohne allen Zweifel der bei 97° siedende Gährungspropylalkohol, wie wir im einzelnen hier nicht erst ausführlich darlegen wollen. Nur das eine sei erwähnt, dass sich dieser Alkohol, wie der Aethylalkohol, durch Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in einen sogenannten Aldehyd (Alcohol dehydrogenatus) und durch Aufnahme von Sauerstoff in eine Säure verwandeln lässt, während der andre, der bei 83° siedende Isopropylalkohol, durch Oxydation wieder das Aceton, C_3H_6O,

liefert, durch dessen Reduction er entstand, aber keine Säure. Dieselbe Verschiedenheit des Verhaltens gegen Oxydationsmittel findet sich bei anderen isomeren Alkoholen wieder. Es ist daher wichtig, die Atomverkettung auch für die Aldehyde und Säuren ebenso wie für das Aceton zu bestimmen. Die Aldehyde und Säuren haben die Molekulargewichte:

CH_2O	C_2H_4O	C_3H_6O
Formaldehyd,	Acetaldehyd,	Propionaldehyd,
CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$
Ameisensäure,	Essigsäure,	Propionsäure.

Da diese Stoffe aus den Alkoholen entstehen, so werden auch in ihnen alle Kohlenstoffatome zusammenhängen. Da aber die Anzahl der Wasserstoffatome nicht den in § 45 für n_1 angegebenen Maximalwerth erreicht, so fragt es sich zunächst, ob ungesättigte Valenzen oder doppelte Bindungen anzunehmen sind. Diese Frage ist für die Aldehyde experimentell schwer zu beantworten, für die Säuren aber entschieden zu verneinen. Da ausserdem aus ihnen leicht 1O zugleich mit 1H austritt, so dürfen wir annehmen, dass das Hydroxyl der Alkohole in den Säuren erhalten blieb. Nach diesen Erwägungen finden wir für die aus dem Holzgeiste entstehende Ameisensäure unter den verschiedenen theoretisch möglichen nur die eine passende Formel:


H–CO–OH.

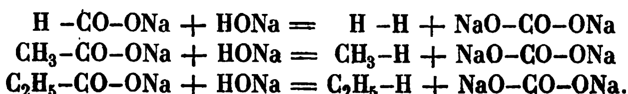
Das mit Hydroxyl verbundene Radical HCO wird »Formyl« genannt; es besteht seinerseits wieder aus »Carbonyl«, CO, und Wasserstoff, H.

Vergleichen wir jetzt diese Formel mit der des Holzgeistes, so zeigt sich der Unterschied beider darin, dass die Säure ein Sauerstoffatom statt zweier Wasserstoffatome des Alkohols enthält, gebunden an das Kohlenstoffatom, mit welchem auch das Hydroxyl verbunden ist. Bei der ausserordentlichen Aehnlichkeit der Essigsäure und Propionsäure mit der Ameisensäure ist es nun aber höchst wahrscheinlich, dass sie in ganz ähnlicher Weise wie diese aus den zugehörigen Alkoholen entstehen, also ebenfalls statt zweier Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom gebunden an das das Hydroxyl bindende C-atom enthalten. Demnach werden, zunächst hypothetisch, die Formeln wahrscheinlich:

Ameisensäure	$H-CO-OH$
Essigsäure	$CH_3-CO-OH$
Propionsäure	$CH_3-CH_2-CO-OH$.

Sind diese Formeln richtig, so ist für diese Säuren die als »Carboxyl« bezeichnete Atomgruppirung –CO–OH charakteristisch und die Eigenschaften bestimmend. Die Ameisensäure ist dann Wasserstoff-Carboxyl, die Essigsäure Methyl-Carboxyl,

die Propionsäure Aethyl-Carboxyl. Diese Unterstellung wird durch das Verhalten der Säuren bestätigt; denn wo die Ameisensäure oder ihre Salze Wasserstoff abgeben, liefert die Essigsäure Methyl und die Propionsäure Aethyl. Mit überschüssigem Natronhydrat z. B. liefern die Salze aller drei Säuren in der Hitze Carbonat und daneben die erste Wasserstoff, die zweite Methylwasserstoff oder Methan, die dritte Aethylwasserstoff oder Aethan:



$$H-CO-ONa + HONa = H-H + NaO-CO-ONa$$
$$CH_3-CO-ONa + HONa = CH_3-H + NaO-CO-ONa$$
$$C_2H_5-CO-ONa + HONa = C_2H_5-H + NaO-CO-ONa.$$

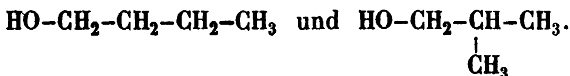
Dies gleichartige Verhalten bestätigt die Richtigkeit der gemachten Annahmen; und das thuen auch viele andere Umsetzungen dieser Säuren, und ebenso ergiebt die Untersuchung vieler anderer Säuren, dass in der That die als Carboxyl bezeichnete Atomgruppe, wo sie sich auch findet, den Charakter einer Säure erzeugt.

Nachdem dieses erkannt worden, bietet sich fast von selbst die Erklärung, warum nicht alle Alkohole Säuren liefern; es sind dazu nur die im Stande, welche ein C-atom enthalten, das neben Hydroxyl *zwei* Wasserstoffatome bindet. Für diese als »*primäre*« bezeichneten Alkohole ist die Atomgruppirung $-CH_2-OH$ ebenso charakteristisch wie für die Säuren das Carboxyl.

In ähnlicher Art lässt sich nun nachweisen, dass für die zweite Klasse, die »*secundären*« Alkohole, welche durch Oxydation dem Aceton analoge Stoffe, die sogenannten »*Ketone*« liefern, die Atomgruppirung $=CH-OH$ wesentlich ist, und für eine dritte, weder Säuren noch Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalte liefernde, und nur unter Verlust von Kohlenstoff oxydirbare, als »*tertiär*« bezeichnete Klasse von Alkoholen die Gruppirung $\equiv C-OH$.

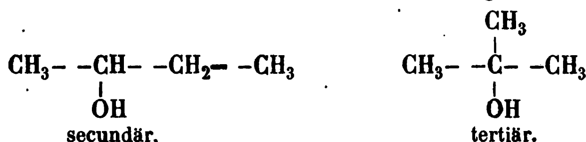
Nachdem diese charakteristischen Unterschiede für eine grössere Anzahl von Alkoholen ermittelt waren, konnte man nun auch solche im sonstigen chemischen und physikalischen Verhalten aufsuchen. Es zeigte sich so, dass unter isomeren Alkoholen die primären höher sieden als die secundären und diese höher als die tertiären, während dagegen die letzteren durch höhere Schmelzpunkte ausgezeichnet sind. Wir könnten demnach auch schon nach den Siedpunkten die drei Klassen unterscheiden. Für diesen Zweck ist jedoch dieses Mittel überflüssig, dagegen sehr werthvoll für die Unterscheidung *isomerer derselben Klasse* angehöriger Alkohole. Wir kennen z. B. vier isomere Butylalkohole $C_4H_{10}O$ und darunter zwei primäre, die also beide die Gruppe $HO-CH_2-$ enthalten, deren Verschiedenheit also in anderer Verkettung der übrigen C-atome beruhen

muss. Theoretisch sind in der That zwei verschiedene Möglichkeiten vorhanden:



$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \text{ und } HO-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

Es fragt sich, welche derselben dem bei 116° siedenden, durch Reduction von Buttersäure erhaltenen, und welche dem aus Fuselöl gewonnenen, der bei 109° siedet, zuzuschreiben ist. Diese Frage lässt sich auf verschiedene Art beantworten, z. B. dadurch, dass jeder der beiden Alkohole durch mittelbare oder unmittelbare Abspaltung von Wasser einen ihm eigenthümlichen Kohlenwasserstoff C_4H_8, Butylen, liefert. Jedes Butylen verbindet sich mit Jodwasserstoff zu einem Butyljodid C_4H_9J, in welchem sich das Jod durch Hydroxyl ersetzen lässt. Man erhält dadurch aber nicht die ursprünglichen Alkohole wieder, sondern aus dem bei 116° siedenden einen secundären (Siedpunkt 99°), aus dem bei 109° siedenden aber einen tertiären (Siedpunkt 83°). Für jeden dieser ist aber nur eine Formel möglich:



$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

secundär, tertiär.

Die Verschiedenheit von den ursprünglichen Alkoholen kann nur daher rühren, dass das neue Hydroxyl nicht an der Stelle des alten sich befindet. Denken wir es uns in die primäre zurückversetzt, so ergeben sich wieder obige Formeln und wir erkennen, dass die erste Formel, in welcher kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen verknüpft ist, dem bei 116° siedenden Alkohol zugehört; die andere, in welcher ein C-atom mit drei anderen verbunden ist, so dass ein H-atom eine »tertiäre« Stellung erhält, aber dem bei 109° siedenden Fuselölalkohol. Die erste Art der Verkettung wird als die »normale« unterschieden von der abnormen, »verzweigten« oder »mit Seitenketten« versehenen.

Die Erfahrung hat nun ergeben, dass von allen isomeren die normale Verbindung stets höher siedet als die verzweigte, und letztere um so niedriger, je mehr verzweigt die Kette ist. Bei möglichst gleicher Constitution erhöht der Zutritt von CH_2 den Siedpunkt regelmässig um 18 bis 22° C. Diese Erfahrung kann ebenfalls dienen, die Constitution zu bestimmen oder die auf anderem Wege erforschte zu prüfen und zu bestätigen.

§ 51. **Aromatische Stoffe.** Ein sehr bemerkenswerthes Beispiel der Art, wie die Atomverkettung erforscht wurde, bietet das Benzol und die von ihm sich ableitenden sogenannten »aro-

matischen« Verbindungen*). Das Benzol ist ein Kohlenwasserstoff, der ebenso viele Wasserstoff- wie Kohlenstoffatome enthält, also die Zusammensetzung C_nH_n hat, wo n irgend eine ganze Zahl bedeutet. Sein Molekulargewicht ist demnach:

$$m = n(C + H) = n(11,97 + 1) = n \cdot 12,97.$$

Da die Dichtigkeit seines Dampfes von Faraday 2,752 mal so gross als die der Luft gefunden wurde, so ist (nach § 23, 24) angenähert:

$$m = 28,87 \cdot 2,752 = 79,43$$

oder stoechiometrisch berichtigt:

$$m = 6 \cdot 12,97 = 77,82 = C_6H_6.$$

Für die demnach im Molekulargewichte enthaltenen 12 Atome ist eine Unzahl von Combinationen möglich, so dass es auf den ersten Blick ganz hoffnungslos erscheinen könnte, die Atomverkettung des Benzoles erforschen zu wollen. Gleichwohl wurde Kekulé durch eine scharfsinnige Interpretation des Verhaltens dieses Stoffes zu einer Hypothese geführt, welche alle seine Eigenthümlichkeiten in höchst einfacher, lichtvoller Weise erklärt und daher, trotz aller kritischen Angriffe, seit mehr als 25 Jahren das Feld siegreich behauptet hat. Diese Hypothese fusst auf der Beobachtung, dass man durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch irgend ein beliebiges anderes Atom oder Radical aus dem Benzol nur eine einzige Verbindung und niemals mehre isomere darstellen kann, gleichgültig, welches der sechs Wasserstoffatome man auch ersetze. Dass man aber wirklich verschiedene und nicht etwa stets ein und dasselbe Wasserstoffatom ersetze, kann man in folgender Art bewirken. Durch Behandlnng des Benzoles mit Salpetersäure erhält man z. B.:

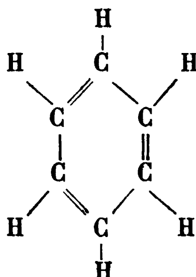


$$C_6H_6 + HO{-}NO_2 = C_6H_5{-}NO_2 + HOH$$
Benzol + Salpeters. = Nitrobenzol + Wasser.

Aus dem so gewonnenen Nitrobenzol, in welchem die Nitrogrupe $-NO_2$ ein Wasserstoffatom ersetzt, kann man Chlorbenzol C_6H_5Cl auf verschiedenen Wegen gewinnen, indem man entweder die Nitrogruppe selbst durch Chlor ersetzt (was nach ihrer Reduction zu NH_2 leicht gelingt), oder indem man Cl neben derselben, also ohne Zweifel an anderer Stelle, für H einführt und aus dem so erhaltenen Chlornitrobenzol $C_6H_4NO_2Cl$ die Nitrogruppe eliminirt und wieder durch H ersetzt. Derartige Versuche sind in der verschiedensten Weise ausgeführt, aber immer ein und dasselbe Chlorbenzol erhalten worden. Aus diesem Verhalten folgt, dass alle Wasserstoffatome des Benzoles einander

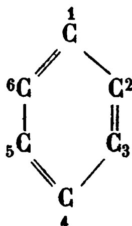
*) Der Name rührt daher, dass die zuerst erforschten Glieder dieser Körperklasse einen aromatischen Geruch besitzen, der durchaus nicht allen zukommt.

in jeder Beziehung gleichwerthig sind, jedes also genau in derselben Weise gebunden sein muss, wie jedes andere. Dieser Forderung genügt Kekulé's Hypothese, dass alle sechs Kohlenstoffatome ringförmig mit einander verbunden, und die Wasserstoffatome gleichförmig*) auf dieselben vertheilt seien, wie es nachstehendes Schema darstellt:



Um alle vier Valenzen jedes Kohlenstoffatomes unterzubringen, ist dabei angenommen worden, dass die Bildung des Ringes abwechselnd durch eine und durch zwei Affinitäten geschähe. Ueber diesen verhältnismässig untergeordneten Theil der Hypothese ist später viel Streit erhoben worden.

Diese Kekulé'sche Schablone genügt nun in ganz merkwürdiger Weise zur Erklärung des ganzen Verhaltens des Benzoles und seiner Abkömmlinge. Sie zeigt zunächst, dass jedes durch Ersatz nur eines Wasserstoffatomes entstehende »Monosubstitutionsprodukt« nur in einer einzigen Form ohne Isomere möglich ist. Ist aber bereits ein anderes Atom oder Radical, z. B. Chlor, für ein Wasserstoffatom substituirt, so ändert sich die vollständige Symmetrie, so dass ein zweites eintretendes Atom an drei verschiedene Stellen treten kann, entweder dem ersten benachbart oder durch ein oder durch zwei Kohlenstoffatome von ihm getrennt. Befindet sich das erste am Orte 1, so bieten sich dem zweiten die einander identischen Stellen 2 und 6, oder

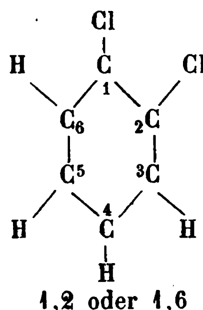


3 und 5 oder endlich 4.

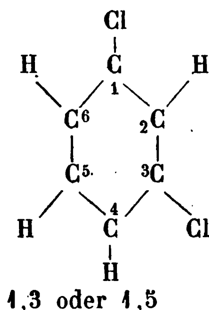
*) Die Ringform ist hier nicht so zu verstehen, dass etwa die Atome in einem ebenen Kreise lägen, sondern nur so, dass sie eine in sich zurück laufende, »geschlossene« Kette bilden.

Streng genommen erscheinen wegen der Doppelbindung die Stellen 1 und 6 in nicht ganz gleicher Lage, weshalb von anderen Autoren die vierten Affinitäten theils frei, theils mit den gegenüberliegenden Atomen gebunden angenommen wurden. Von diesen z. Th. fein ausgedachten Modificationen der Hypothese ist aber bisher noch keine zu allgemeiner Annahme gelangt.

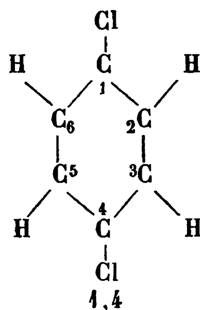
Was nun der Kekulé'schen Hypothese so grosse Anerkennung verschafft hat, das ist der Umstand, dass man wirklich nur drei einander isomere Disubstitutionsprodukte des Benzoles, also z. B. nur drei Dichlorbenzole hat darstellen können, trotz der sehr grossen Mühe, die sich manche Forscher gegeben haben, um ein viertes zu finden. Diese drei Isomeren werden durch die vor den Namen gesetzten Vorsylben »Ortho-«, »Meta-« und »Para-« unterschieden. Es fragt sich nun aber, welche der drei als 1,2, 1,3, und 1,4 bezeichneten Stellungen oder welche der drei Formeln:



1,2 oder 1,6



1,3 oder 1,5



1,4

jeder dieser drei Verbindungen zukommt.

Darüber ist bei der Schwierigkeit der Frage Jahre lang gestritten worden; auch haben die Ansichten wiederholt gewechselt. Ausschlaggebend war zunächst, dass durch weitere Substitution aus der Paraverbindung stets nur ein Trisubstitutionsprodukt gewonnen wird, aus den beiden anderen mehre. Da nun allein in der dritten Formel alle vier noch übrigen Wasserstoffatome einander völlig gleich gestellt sind, so hat man diese Formel 1,4 den Paraverbindungen endgültig zugetheilt. In der ersten Formel 1,2 stehen dagegen die vier übrigen Wasserstoffatome in zweierlei Beziehungen zu den Chloratomen, 3 und 6 sind ihnen benachbart, 4 und 5 um eine Stelle weiter entfernt; während die zweite Formel, 1,3, sogar drei verschiedene Stellungen bietet: 2 zwischen den Chloratomen, 4 und 6 benachbart und 5 entfernter. Da nun experimentell gezeigt wurde, dass ein Orthodisubstitutionsprodukt nur zwei, die Metaverbindung aber drei Trisubstitutionen zulässt, so ist die Formel 1,2 den Ortho- und 1,3 den Metaverbindungen zugetheilt worden. Durch sehr zahlreiche Vergleichungen haben diese Annahmen so

volle Bestätigung erfahren, dass ihre Richtigkeit seit etwa dem Jahre 1874 nicht mehr angezweifelt wird.

Diese ausführlich erörterten Beispiele werden genügen, wenigstens einen Begriff von den Mitteln zu geben, durch welche unsere eingehende Kenntnis von der Constitution organischer Verbindungen gewonnen wurde.

Wir sehen durch sie das Wort des alten Baco bestätigt: Nec manus nuda, nec intellectus sibi permissus ad inveniendam veritatem multum valet. Instrumentis et auxiliis res perficitur, quibus opus est non minus ad intellectum quam ad manum.

§ 52. **Physikalische Isomerie, Allotropie.** Je weiter sich die Erforschung der Constitution organischer Verbindungen ausdehnte, desto mehr Fälle kamen zur Beobachtung, in welchen eine grössere Zahl isomerer Stoffe bekannt wurde, als sich nach den nach den Grundsätzen der Verkettungslehre entwickelten Formeln voraussehen liess. In den meisten dieser Fälle waren die isomeren Substanzen weniger in ihrem chemischen Verhalten als in ihren physikalischen Eigenschaften, Dichte, Schmelzbarkeit, Krystallform u. dgl. verschieden.

Man hat daher diese Fälle von Isomerie, die sich aus den chemischen Formeln nicht erklären liessen, als »physikalische Isomerie« von der »chemischen«, d. i. der durch verschiedene Verkettung erklärbaren unterschieden. Die physikalische Isomerie ist sehr nahe verwandt und im jetzigen Sprachgebrauche nahezu identisch mit der »Allotropie«. Letzterer Ausdruck wurde von Berzelius eingeführt für das Auftreten der Elemente in verschiedenen Formen und Zuständen oder »allotropen (anders gewendeten, anders gearteten) Modificationen«. Denn so lange man die Molekeln der Elementarstoffe noch nicht als Verbindungen mehrer unter sich gleichartiger Atome betrachtete, konnte das Vorkommen verschiedener Modificationen der Elemente nicht in derselben Art wie die Isomerie der Verbindungen erklärt werden, in Folge dessen auch eine besondre Bezeichnung für dasselbe erfordert wurde. Heute wird der Ausdruck Allotropie auch für Verbindungen gebraucht, gleichbedeutend mit physikalischer Isomerie.

Von dieser lassen sich verschiedene Arten unterscheiden.

§ 53. **Polymorphie.** Eine sehr häufig vorkommende Art der physikalischen Isomerie ist die Dimorphie und Polymorphie, d. i. das Krystallisiren einer und derselben Substanz in zwei oder mehr verschiedenen Krystallformen. Dieses eigenthümliche Verhalten zeigen sowohl Elemente wie Verbindungen. Bekannte Beispiele sind: der Kohlenstoff, der als Diamant regulär, als Graphit hexagonal krystallisirt; der Schwefel, der aus geschmolzenem Zustande in monoklinen, aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen anschiesst; ferner der als Kalkspath rhomboëdrisch, als Aragonit rhombisch

krystallisirende kohlensaure Kalk, $CaCO_3$; die Kieselerde, SiO_2, die als Quarz und Tridymit in zwei verschiedenen sechsgliedrigen Formen gefunden wird; die Titansäure, TiO_2, sogar in dreien als Rutil, Brookit und Anatas. Dieselben Formen, oder wenigstens die beiden ersten, kann auch die mit der Titansäure isomorphe Zinnsäure, SnO_2, annehmen. Beide Stoffe sind daher »isodimorph« oder »isotrimorph«, wie auch viele andere Stoffe, z. B. die Oxyde von Arsen und Antimon, As_4O_6 und Sb_4O_6, ferner Schwefelkupfer und Schwefelsilber, Cu_2S und Ag_2S. Dimorph sind auch gar manche organische Verbindungen.

Welche ihrer möglichen Formen eine di- oder polymorphe Substanz beim Krystallisiren annimmt, hängt hauptsächlich von der Temperatur, jedoch auch noch von einigen anderen äusseren Umständen ab, so, wenn die Krystallisation aus einer Lösung erfolgt, von der Natur des Lösungsmittels, von der Gegenwart anderer Stoffe, besonders solcher, welche in der einen oder anderen Form mit der fraglichen Substanz isomorph sind und daher mit ihr krystallisiren.

Für manche Formen sind die Bedingungen ihrer Entstehung noch gänzlich unbekannt. So weiss man z. B. noch nicht, unter welchen Bedingungen der Kohlenstoff als Diamant zu krystallisiren vermag, trotz vieler Versuche, die auf die Erzeugung dieses werthvollen Edelsteines gerichtet waren.

Auch von manchen organischen Stoffen hat man die eine Modification nur zufällig erhalten, ohne sie bis jetzt willkürlich erzeugen zu können.

Die allotropen Modificationen sind in ihrer Beständigkeit sehr verschieden. Während manche, einmal gebildet, sich sehr haltbar erweisen, ist das Bestehen anderer eng an die Umstände gebunden, unter denen sie sich bildeten. Ein Beispiel der ersten Art bildet der Kohlenstoff als Diamant und Graphit, ein solches der zweiten der Schwefel.

Während Diamant und Graphit ungeändert neben einander bestehen, und erst bei sehr hohen Hitzegraden Diamant in Graphit übergeht, ist die rhombische Form des Schwefels nur unterhalb, die monokline nur oberhalb einer Temperatur von 95,6° C. beständig. Wird jene über diesen Punkt hinaus erwärmt, oder diese bis unter ihn herab abgekühlt, so können beide zwar noch einige Zeit erhalten bleiben; doch stellen sie dann keine stabilen, sondern labile Gleichgewichtszustände dar, welche durch sehr schwache Wirkungen, Erwärmung, Erschütterung und besonders durch Berührung mit einem Krystall der bei der herrschenden Temperatur stabilen Form in diese übergeführt werden. Aehnlich wie der Schwefel verhalten sich viele dimorphe organische Substanzen, von denen in der Regel oberhalb und unterhalb einer bestimmten Temperatur nur die eine Modification stabil, die andere labil ist.

Diese Art der physikalischen Isomerie führen wir auf eine verschiedene Anordnung und Zusammenlagerung an sich identischer Theilchen oder Molekeln zurück. Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich zwar nicht sicher beweisen, da wir keine Methoden besitzen, durch welche die Beschaffenheit oder auch nur die Grösse der Molekeln starrer Körper sich sicher ermitteln liesse; aber wenn wir sehen, dass aus einer und derselben Flüssigkeit sich unter günstigen Umständen sowohl Krystalle der einen wie der anderen Art bilden können, so ist es wahrscheinlich, dass diese aus unter sich gleichartigen Molekeln bestehen, ebenso wie man aus gleichartigen Ziegelsteinen sehr verschiedenes Mauerwerk aufzuführen vermag. Man kann diese Art Isomerie als »Aggregations-Isomerie« bezeichnen.

§ 54. **Physikalische Isomerie der Molekeln.** Es giebt aber auch Fälle, in welchen die physikalische Isomerie auf Verschiedenheiten der Molekeln zurückzuführen ist. Hieher gehören zunächst die eigentlich als Polymerie zu betrachtenden Fälle, in denen ein Stoff im gasförmigen oder tropfbaren Zustande verschieden grosse Molekulargewichte besitzt; so besteht z. B. der Schwefeldampf dicht über seinem Siedpunkte wahrscheinlich aus grösseren Molekeln, vielleicht S_6, die in der Glühhitze zerfallen zu S_2.

Aehnliches zeigen manche organische und anorganische Verbindungen, z. B. gewisse Aldehyde, die Essigsäure, die Untersalpetersäure u. a. Stoffe.

Auch die allotropen Modificationen des Phosphors sind wahrscheinlich auf Verschiedenheiten der Molekeln zurückzuführen. Wird Phosphor in einem geschlossenen Gefässe, das nicht Raum genug bietet, um ihn völlig als Dampf aufzunehmen, auf wenigstens 210° C. oder besser noch höher erhitzt, so geht er aus dem Dampfzustande in die feste rothe Modification über, aus der sich die farblose zurückbildet, wenn bei der Verdampfung Raum genug geboten wird. Aus dem comprimirten Dampfe bildet sich also die rothe, aus dem expandirten die farblose Modification und zwar bei derselben Temperatur (210° bis 300° C.). Es ist darnach wahrscheinlich, dass beide Modificationen schon im Dampfzustande, also in isolirten Molekeln existiren. Verschiedenheit der Dämpfe kann aber nur auf Verschiedenheit der Molekeln beruhen. Ob dieselbe in diesem Falle auf Polymerie zurückzuführen sei, ist noch unbekannt.

§ 55. **Optische oder Spiegelbild-Isomerie.** Eine eigenthümliche, sehr merkwürdige Isomerie besteht darin, dass isomere Stoffe in Formen krystallisiren, welche zwar in allen einzelnen Theilen, Winkeln und Flächen, identisch, doch nicht einander congruent, sondern symmetrisch sind, also sich zu einander verhalten wie Spiegelbild und Gegenstand oder wie

ein rechter zu einem linken Handschuh. Diese Eigenthümlichkeit pflegt mit der anderen verbunden zu sein, dass beide Stoffe die Ebene des durch sie hindurch gehenden polarisirten Lichtes drehen und zwar gleich stark, jedoch die eine ebenso weit nach rechts, wie die andre unter gleichen Umständen nach links. Solcher das polarisirte Licht drehender Stoffe unterscheiden wir aber zwei Klassen, deren eine nur im festen, krystallisirten Zustande das Licht dreht, die andre nur im tropfbar flüssigen, geschmolzen oder in Lösung, z. Th. auch im gasförmigen. Die der ersten Klasse angehörigen krystallisiren entweder regulär oder doch einaxig, sei es quadratisch oder hexagonal, und zeigen in letzteren beiden Systemen die Drehung nur in der Richtung der Hauptaxe. Der Unterschied von rechts nach links, der in diesem Krystallsystem an sich nicht vorkommt, zeigt sich in hemiëdrisch auftretenden Flächen, welche bei der einen Art nur rechts, bei der anderen nur links sich finden, wenn die Krystalle einander parallel gestellt betrachtet werden.

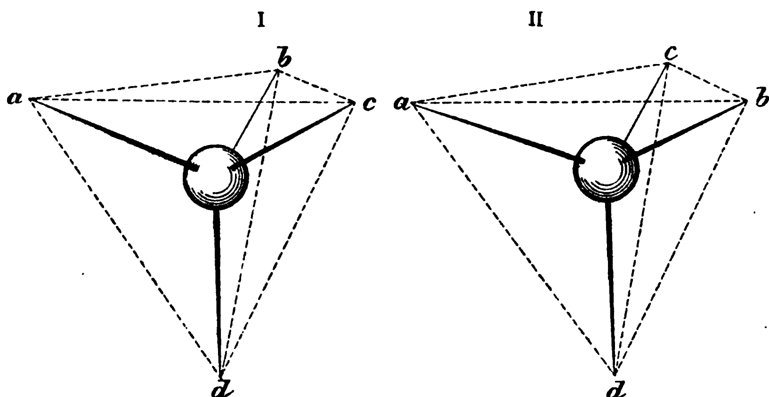
Zu dieser Klasse gehört vor allen der Quarz als Bergkrystall, ferner Zinnober, Salze der Chlorsäure, Bromsäure, Ueberjodsäure, Unterschwefelsäure, Schlippe'sches Salz und einige organische Substanzen.

Da die Drehung des Lichtes durch diese Stoffe an die Krystallform gebunden ist und aufhört, wenn die Stoffe durch Schmelzung oder Auflösung in den flüssigen Zustand übergehen, so schliessen wir, dass diese Eigenthümlichkeit nicht durch die Natur der Molekeln, sondern nur durch eine besondere Anordnung derselben bedingt wird. Diese Anordnung wird mehr oder weniger schraubenförmig angenommen, und zwar in dem einen Krystall ebenso nach rechts gewunden wie im anderen nach links.

Die zweite Klasse von »optisch activen«, d. h. das Licht drehenden Substanzen besitzt diese Eigenschaft im flüssigen Zustande. Da in diesem die Molekeln nicht in bestimmten Lagen zu einander fixirt, sondern neben einander frei beweglich sind, so kann die Drehung des Lichtes nicht durch die Lagerung, sondern nur durch die eigenthümliche Natur der Molekeln selbst bedingt sein.

Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass nicht auch diese Stoffe, wenn sie überhaupt krystallisiren, eine eigenthümliche Anordnung der Molekeln zeigten. Dies ist vielmehr in der Regel der Fall, indem manche dieser Stoffe, wie z. B. die Weinsäure, $C_4H_6O_6$, in zwei verschiedenen, nicht congruenten, sondern einander wie Spiegelbilder symmetrischen Formen krystallisiren. Nur einige wenige dieser Stoffe krystallisiren regulär (Amylaminalaun) oder optisch einaxig (Strychninsulfat) und drehen dann auch im krystallisirten Zustande das Licht. Die meisten aber gehören dem rhombischen, mono- oder triklinen Systeme an, geben demnach optisch zweiaxige Krystalle, welche die Erscheinung der Drehung nicht zeigen.

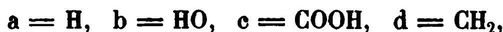
§ 56. **Unsymmetrisch gebundene Kohlenstoffatome.** Für die Auffindung der Ursache der durch die Natur der Molekeln bewirkten Drehung des Lichtes war es wichtig zu bemerken, dass diese Art der Drehung bisher nur an Kohlenstoffverbindungen beobachtet wurde. Da indessen nicht alle Verbindungen dieses Elementes, sondern nur eine verhältnismässig nicht grosse Anzahl derselben diese Eigenschaft zeigt, so war die Ursache des Unterschiedes in der Art der Verkettung der Atome zu suchen. In der That haben nun auch im Jahre 1874 gleichzeitig und unabhängig von einander zwei verschiedene Forscher, van't Hoff und Le Bel, den zwischen der Drehung des Lichtes und der Atomverkettung bestehenden Zusammenhang aufgefunden und damit eine vollkommen befriedigende Erklärung der optischen Isomerien geliefert. Dieselbe geht aus von der schon in § 43 besprochenen Annahme, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatomes nach gleichförmig im Raume vertheilten Richtungen wirken, und demnach die vier durch sie gebundenen Atome so um das Kohlenstoffatom lagern, wie die Ecken eines regulären Tetraëders um dessen Mittelpunkt gelagert sind. Sind nun diese vier Atome alle von einander verschieden, sei es ihrer Natur nach, sei es dadurch, dass sie mit verschiedenen anderen Atomen verbunden sind, so ergiebt sich die Möglichkeit der beiden als I und II perspectivisch skizzirten Combinationsformen, in welchen



die vier mit a, b, c, d bezeichneten Atome (oder Radicale) so an das C-atom gebunden erscheinen, dass die beiden Figuren nicht zur Deckung zu bringen sind, vielmehr jede das Spiegelbild der anderen darstellt. Denkt man sich das Auge in die Stelle eines der vier Atome, z. B. von a, gerückt und auf die anderen drei gerichtet, so sieht es diese im Falle I im Sinne des Zeigerganges einer Uhr, b, c, d, einander folgen, im Falle II aber im entgegengesetzten Sinne.

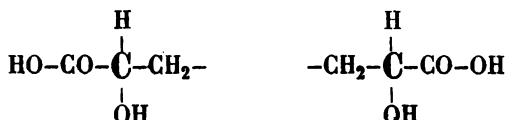
Man nennt ein Kohlenstoffatom in dieser Lage ein unsym-

metrisch gebundenes oder auch kurzweg ein *unsymmetrisches Kohlenstoffatom*. Es hat nun eine sorgfältige Vergleichung aller Verbindungen, welche im flüssigen Zustande das polarisirte Licht drehen, ergeben, dass in jeder dieser Verbindungen wenigstens *ein* solches unsymmetrisches Kohlenstoffatom, in manchen ihrer mehre enthalten sind; das Vermögen der Drehung ist also an die Gegenwart eines solchen unsymmetrischen Atomes gebunden. Setzen wir z. B.:



$$a = H, \quad b = HO, \quad c = COOH, \quad d = CH_2,$$

so erhalten wir eine in der Aepfelsäure und in der Weinsäure enthaltene Atomgruppirung, die in *zwei* einander symmetrischen Formen bestehen kann:



Während nun nach den gewöhnlichen Verkettungsschablonen für die Aepfelsäure nur eine Formel möglich erscheint, nämlich:

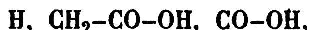


erhalten wir unter Berücksichtigung, dass das mit HO verbundene C-atom unsymmetrisch gebunden ist, zwei Formeln, in deren einer, vom Hydroxyl aus gesehen, die anderen Atome im Sinne der Uhrzeiger sich folgen:



$$H, \ CO{-}OH; \ CH_2{-}CO{-}OH,$$

in der anderen aber:



$$H, \ CH_2{-}CO{-}OH, \ CO{-}OH,$$

so dass beide Formen nicht zur Deckung gebracht werden können*).

§ 57. **Active und inactive Formen.** *Mit dem Verschwinden der Unsymmetrie des Kohlenstoffes ver-*

*) Um sich dies vollkommen klar zu machen, theile man die Oberfläche zweier gleich grosser Holzkugeln durch je drei einander rechtwinkelig schneidende grösste Kreise in 8 gleiche rechtwinkelige sphärische Dreiecke oder Quadranten und bohre aus der Mitte jedes abwechselnden derselben ein Loch bis in die Mitte der Kugel. Steckt man in die vier Löcher jeder Kugel vier gleich lange Stäbe, so geben diese die Richtungen der Affinitätskräfte an. Steckt man auf die freien Enden dieser Stäbe je vier verschiedenfarbige Kugeln, so erhält man die Schemata eines unsymmetrischen C-atomes, die, je nach der Reihenfolge der farbigen Kugeln, identisch oder symmetrisch, d. i. als Spiegelbilder erscheinen.

schwindet auch das Drehungsvermögen. Durch Reduction der Aepfelsäure entsteht die Bernsteinsäure:

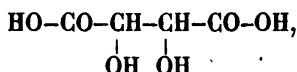


$$HO-CO-CH_2-CH_2-CO-OH,$$

welche inactiv ist, und so in allen analogen Fällen.

Das Drehungsvermögen kann aber auch dadurch verschwinden, dass aequivalente Mengen der beiden Modificationen sich mit einander verbinden und auch zusammen krystallisiren; so entsteht z. B. eine inactive Aepfelsäure aus den beiden entgegengesetzt drehenden activen, weil die eine die Drehung der anderen gerade aufhebt. In solchen Fällen lassen sich aber die Componenten durch geeignete Hülfsmittel wieder trennen, z. B. dadurch, dass die eine sich mit anderen rechts drehenden, die andre mit links drehenden Stoffen leichter verbindet. Demgemäss kennt man zwei entgegengesetzt active und eine dritte, inactive Aepfelsäure, welche eine Verbindung aus jenen beiden darstellt.

Sind in einer Verbindung zwei unsymmetrische C-atome vorhanden, die mit ihnen verbundenen anderen Atome aber bei jedem dieselben, wie z. B. in der Weinsäure:



$$\begin{array}{c}HO-CO-CH-CH-CO-OH,\\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad OH \;\, OH\end{array}$$

so giebt es *zwei entgegengesetzt active* (die Rechts- und Linksweinsäure) und *zwei inactive Formen*, deren eine (die Traubensäure) eine Vereinigung jener beiden ist, die andre aber (die inactive Weinsäure) dadurch entsteht, dass die Stellung der anderen Atome an dem einen unsymmetrischen die der rechtsdrehenden und an dem anderen die der linksdrehenden Modification ist. Diese zweite Form lässt sich nicht wie die erste zerlegen in die beiden activen Formen.

Sind die mit den beiden unsymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radicale an dem einen andere als an dem zweiten, so hebt die Wirkung des einen die des anderen im Allgemeinen nicht auf, so dass alle vier Modificationen activ sind, aber in verschiedenem Grade. Bei einer noch grösseren Zahl unsymmetrischer Atome wächst selbstverständlich die Zahl der möglichen Isomerien noch weiter. Sie ist z. B. bei den Zuckerarten, den Terpentinölen u. s. w. schon recht erheblich.

§ 58. **Physikalische Isomerie bei Doppelbindung.** Wenn ein unsymmetrisch gebundenes C-atom eines der vier Atome oder Radicale, die es bindet, verliert und durch die frei werdende Affinität mit einem Nachbaratome in Doppelbindung tritt, so hört damit die Lichtdrehung auf, nicht aber in allen Fällen die Möglichkeit physikalischer Isomerie überhaupt. Eines der bekanntesten Beispiele dieser Art bildet die Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$,

welche unter Verlust von $HO + H = H_2O$ die beiden isomeren Säuren $C_4H_4O_4$, Fumarsäure und Maleïnsäure liefert, deren letztere sich leicht unter nochmaligem Verluste von H_2O in ihr Anhydrid $C_4H_2O_3$ verwandelt, während die Fumarsäure kein Anhydrid bildet. In unseren gewöhnlichen Structurformeln ergiebt sich für diese beiden Säuren, ebenso wie für die Aepfelsäure, falls sie sämmtlich je zwei Carboxylgruppen enthalten, nur eine einzige*) Schablone:

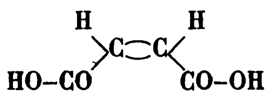


Aepfelsäure,

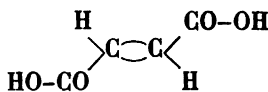


Fumar- und Maleïnsäure.

Bei Berücksichtigung der Lagerung im Raume erhält man jedoch zwei verschiedene Formeln:

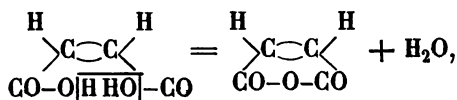


Maleïnsäure,



Fumarsäure,

von denen van't Hoff und Wislicenus gezeigt haben, dass sie die Unterschiede im Verhalten beider Säuren zu erklären geeignet sind. Namentlich sieht man auf den ersten Blick, dass die erste dieser Formeln der Maleïnsäure zukommt, weil bei der Nähe der beiden Carboxylgruppen -CO-OH die Anhydridbildung leicht stattfinden kann:

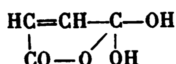


während in der Fumarsäure die Carboxyle einander diametral gegenüberstehen.

Durch Wiedereinführung des Wassers entsteht zunächst inactive Aepfelsäure aus beiden Säuren, die sich aber in die beiden

---

*) Die auch noch mögliche Formel HO—CO—C(=CH₂)—CH₂—CO—OH ist nicht zulässig, weil Fumarsäure und Maleïnsäure durch Addition von Br_2 in ein und dieselbe Bibrombernsteinsäure HO—CO—CHBr—CHBr—CO—OH übergehen. Von der von R. Anschütz vertheidigten Formel:



will ich, trotz der für sie angeführten beachtenswerthen Gründe, hier absehen, weil es mir darauf ankommt, die Methode der stereochemischen Betrachtungsweise an einem leicht übersichtlichen Beispiele zu zeigen.

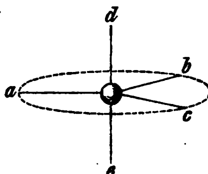
entgegengesetzt drehenden Modificationen zerlegen lässt. Es erfolgt also die Anlagerung stets auf beide mögliche Weisen. —

Durch die Entwickelung der »Stereochemie« (von στερεός, starr), d. i. der Einführung der räumlichen, geometrischen Unterschiede in die Structurformeln der organischen Verbindungen haben nicht nur zahlreiche früher unerklärbar scheinende Isomerien eine vollkommen befriedigende Erklärung erfahren, sondern es sind auch noch zahlreiche Beziehungen zwischen der Atomlagerung und dem Verhalten der Stoffe aufgefunden und aufgeklärt worden, so dass die erst im Jahre 1874 aufgestellte Hypothese vom unsymmetrisch gebundenen Kohlenstoffatome bereits zu den best begründeten Lehren der Chemie gezählt werden darf.

In neuerer Zeit sind auch allotrope Modificationen gewisser Stickstoffverbindungen entdeckt und besonders von Hantzsch untersucht worden, in welchen höchst wahrscheinlich die Atomgruppe



die Ursache der Verschiedenheit zweier »stereoisomeren« Formen ist. Man kann sich davon in folgender Art Rechenschaft geben. Da das Stickstoffatom fünfwerthig ist, für fünf Punkte aber eine vollkommen symmetrische räumliche Vertheilung (§ 43) nicht möglich ist, so sind die fünf Affinitäten untereinander wahrscheinlich z. Th. verschieden. Die einfachste Vorstellung ist die, dass die Richtungen von dreien von ihnen (a, b, c) symmetrisch vertheilt in einer Ebene liegen (also um 120° gegen einander geneigt), die beiden anderen aber (d, e) senkrecht zu ihnen nach oben und unten gerichtet sind:



Denkt man sich nun, es seien zwei der ersten Art, etwa b und c, an Kohlenstoff gebunden, so erscheinen zwei verschiedene Lagen des Hydroxyls möglich, je nachdem dieses durch d und e gebunden wird:



in deren einer OH dem Radical R, in der anderen aber R' genähert ist. Eine dritte, mittlere Lage wäre in a.

§ 59. **Absolute Grösse der Molekeln und Atome.** Die Molekeln, deren Constitution im vorhergehenden besprochen wurde, sind zwar nicht unendlich klein, jedoch viel kleiner als jede von unseren Sinnen mit allen möglichen Hülfsmitteln wahrnehmbare Grösse. Wie gross sie sind, lässt sich zur Zeit genau nicht angeben; doch können wir die ungefähren Grenzen bestimmen, innerhalb deren ihre Grösse etwa liegen muss. Solche Schätzungen lassen sich, wie Sir William Thomson schon 1871 gezeigt hat, aus den verschiedensten physikalischen Erscheinungen herleiten. Thomson's Betrachtungen wurden später von anderen Forschern bestätigt und erweitert.

Aus gewissen optischen Erscheinungen, namentlich aus der Farbenzerstreuung bei der Brechung des Lichtes kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Molekeln durchsichtiger Stoffe wie Glas, Wasser u. s. w. grösser sind als der zehntausendste Theil der Wellenlänge des Lichtes, welche selbst wieder nur einige Zehntausendtheile eines Millimeters beträgt. Aehnliche Folgerungen lassen sich ziehen aus der Zertheilung der Farbstoffe bei ihrer Auflösung; ferner aus der Berührungselektricität der Metalle und der durch die Anziehung entgegengesetzt elektrisch erregter Platten erzeugbaren Wärme, aus der geringsten Dicke, welche Seifenblasen annehmen können, ohne zu zerreissen, und besonders aus den Eigenschaften der Gase und der durch ihre Verdichtung entstehenden Flüssigkeiten.

Die hoch entwickelte kinetische Gastheorie (s. § 20) zeigt nämlich, dass gewisse Beziehungen bestehen zwischen den Dimensionen der Gastheilchen, ihrer Geschwindigkeit und der Länge der Wege, welche sie durchlaufen ohne mit einander zusammen zu stossen. Auf diese Beziehungen lassen sich Schätzungen des Gewichtes und der Masse der Molekeln und damit auch der Atome gründen.

Alle diese Untersuchungen haben ziemlich übereinstimmend ergeben, dass die Durchmesser der Molekeln der verschiedenen Stoffe kleiner sein werden als der zehnmillionte Theil eines Millimeters, jedoch nicht ganz verschwindend klein gegen diese Grösse.

§ 60. **Aggregation der Molekeln.** Obschon in den Molekeln die Affinitäten der Atome durch gegenseitige Bindung befriedigt sind, so übt die Gesammtheit derselben, also die Molekel, doch noch eine nicht unerhebliche Anziehung auf andere aus; denn erst durch Zusammenlagerung (Aggregation) der Molekeln entstehen die unserer Wahrnehmung zugänglichen Massen der Stoffe, die nach vorstehenden Betrachtungen in der kleinsten sichtbaren und wägbaren Menge eine ganz ausserordentlich grosse Zahl von Theilchen enthalten. Die Aggregation derselben kann eine verschiedene sein, und ihre Verschiedenheit er-

zeugt, wie schon in § 20 erwähnt wurde, die Aggregatzustände der Stoffe.

Im festen oder starren Zustande haften die Theilchen an einander in unveränderlicher Lage; im tropfbar flüssigen haften sie zwar auch an einander, jedoch so, dass sie sich beliebig an einander verschieben und keines stets dieselben Nachbaren behält, die es einmal hat. Zwischen beiden Zuständen bilden die als weich, plastisch, dickflüssig bezeichneten Zustände den Uebergang, in welchen die Theilchen sich mehr oder weniger leicht durch die Wirkung der Schwere oder durch Druck verschieben lassen, ohne dass der Zusammenhang der ganzen Masse unterbrochen zu werden braucht.

Im gasförmigen Zustande endlich hört der Zusammenhang der Theilchen auf, indem sie sich von einander lösen und sich in alle Weiten zerstreuen, wenn sie nicht durch für sie undurchdringliche Schranken zusammengehalten werden.

§ 61. **Einfluss der Wärme.** Keinen dieser Zustände dürfen wir uns als einen Zustand absoluter Ruhe vorstellen; vielmehr müssen wir annehmen, dass in jedem derselben die Theilchen eine gewisse Bewegung besitzen, welche wir als Wärme zu empfinden vermögen, und die um so lebhafter wird, je mehr Wärme der Körper aufnimmt. Die Form dieser Bewegung ist nicht vollständig bekannt; doch kann in starren Körpern jedes Theilchen sich nur um eine feste Gleichgewichtslage bewegen, schwingend oder rotirend; in tropfbaren Flüssigkeiten sind die Theilchen an einander vorbei rollend zu denken, aber so, dass sie keine Lücken zwischen sich lassen; im Gas- oder Dampfzustande endlich bewegt sich jedes losgelöst von allen anderen geradlinig fort, bis es auf ein Hindernis stösst, durch welches es aus seiner Bahn abgelenkt wird. Eine Folge der gesteigerten Bewegung der Theilchen ist die Ausdehnung der Körper, weil für die weitergehende Bewegung mehr Raum erfordert wird.

Eine sehr bemerkenswerthe Thatsache aber ist, dass beim Uebergange aus dem einen Aggregatzustande in den anderen die Körper Wärme aufnehmen, welche als solche verschwindet, so dass sie weder durch das Gefühl noch durch das Thermometer nachgewiesen werden kann. Diese sogenannte »latente« Wärme dient ohne Zweifel zum grossen Theile zur Erzeugung derjenigen Bewegung, welche dem neuen Aggregatzustande eigenthümlich ist, zum Theil vielleicht auch zur Ueberwindung anziehender Kräfte, falls es solche überhaupt giebt. Die Ausdehnung, welche die meisten Stoffe beim Schmelzen erfahren, dürfte ebenfalls auf die Steigerung der inneren Bewegungen zurückzuführen sein.

Ausser der Bewegung der Molekeln müssen wir auch noch Bewegungen der dieselben bildenden Atome um oder gegen den gemeinschaftlichen Schwerpunkt annehmen, welche ebenfalls durch Zufuhr von Wärme gesteigert werden.

Nur in einatomigen, d. h. aus einem einzigen Atome bestehenden Molekeln, wie sie z. B. im Quecksilberdampfe enthalten sind, kommen, wie Kundt und Warburg gezeigt haben, solche besondre Atombewegungen nicht vor.

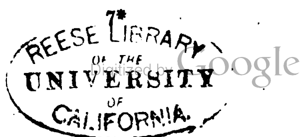
§ 62. **Homogene starre Körper.** Wenn sich lauter gleichartige (homogene) Molekeln zu einem starren Aggregate zusammenlagern, so entsteht ein fester oder starrer Körper, der aber, je nach der Lagerung der Theilchen, eine verschiedene Structur annehmen kann. Im gestaltlosen, »amorphen« Zustande ist innerhalb der Masse des Körpers jede Richtung der anderen gleich, während in den Krystallen bestimmte Richtungen von den anderen verschieden sind; und zwar zeigt sich diese Verschiedenheit nicht nur in der äusseren Begrenzung des Krystalles durch ebene Flächen, sondern auch in jedem beliebigen aus dem Inneren irgend wie entnommenen Stücke.

Diese Verschiedenheit der Richtungen findet sich in der Festigkeit des Zusammenhanges, der Härte, der Spaltbarkeit nach gewissen Richtungen, der Ausdehnung durch die Wärme, der Wärmeleitung, der Geschwindigkeit und der Brechung des Lichtes, der Farbe desselben, bei manchen Stoffen auch in eigenthümlichen elektrischen Erregungen durch Erwärmen oder Abkühlen.

Diese Unterschiede können nur in verschiedener Anordnung der Molekeln ihren Grund haben. Wir können annehmen, dass diese in der einen Richtung einander mehr, in einer anderen weniger genähert sind; da aber für eine solche Anordnung der Grund nur wieder in den Molekeln selbst gesucht werden kann, so müssen wir annehmen, dass schon in diesen gewisse Richtungen von anderen unterschieden sind, und die Theilchen sich so neben einander lagern, dass diese Richtungen oder Axen entweder in allen einander parallel oder sonst wie regelmässig gerichtet sind.

Alle möglichen regelmässigen Punktvertheilungen im Raume sind von Leonhard Sohncke geometrisch untersucht und ihre Beziehungen zu den verschiedenen Krystallsystemen ermittelt worden. Je mehr Symmetrie in der Punktvertheilung, desto einfacher wird das Krystallsystem; und dem entspricht es, dass die Substanzen einfachster Zusammensetzung, die Elemente und ihre aus wenigen Atomen bestehenden Verbindungen, zum weitaus grössten Theile Krystalle des regulären und hexagonalen Systemes bilden, während die aus vielen Atomen zusammengesetzten Molekeln, namentlich die der meisten organischen Verbindungen, Aggregate liefern, die mit weniger und z. Th. ganz ohne Symmetrie krystallisiren.

In den amorphen Stoffen müssen wir die Theilchen regellos angeordnet annehmen; denn dies ist die einzige Art, bei welcher in endlichen Massen jede Richtung der anderen gleich erscheint.



In manchen Eigenschaften, z. B. den optischen, kommen die amorphen Stoffe mit den regulär, d. h. nach drei Dimensionen gleich krystallisirenden überein, jedoch nicht in allen, z. B. nicht in der Cohaesion, Härte, Spaltbarkeit u. a. m.

§ 63. **Heterogene starre Molekularaggregate.** Es können auch Molekeln verschiedener Art zusammen einen starren Körper bilden. Manche Stoffe krystallisiren mit Krystallwasser; doch gehören diese Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach zu den homogenen Aggregaten, insofern als jede Molekel zunächst sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekeln vereinigt, und die so entstandenen neuen grösseren Molekeln sich regelmässig gruppiren. Nur wenige dieser wasserhaltigen Verbindungen krystallisiren regulär, wie z. B. die Alaune, deren 24 Molekeln Wasser sich so um die Salz-Molekel lagern können, dass ein nach allen Seiten gleichförmiges Aggregat entsteht.

Aehnlich wie die mit Wasser krystallisirenden Salze sind auch die sogenannten Doppelsalze zu den homogenen Aggregaten zu rechnen und ebenso alle andern nach stoechiometrischen Quantitäten erfolgenden Vereinigungen.

Dagegen sind als wirklich heterogene Aggregate die aus isomorphen Stoffen entstehenden Mischkrystalle anzusehen, welche die gemischten Bestandtheile in sehr wechselnden Verhältnissen enthalten können. So krystallisiren beispielsweise die s. g. Vitriole, die wasserhaltigen schwefelsauren Salze des Magnesiums, des Kupfers, Zinks, Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts in beliebigen Mengen mit einander in einem und demselben Krystall und ebenso viele andre mit einander isomorphe Stoffe (§ 13). Dieses Zusammenkrystallisiren findet nur statt, wenn die Verbindungen eine analoge Zusammensetzung haben, und die einander isomorph vertretenden Bestandtheile ungefähr gleichen Raum einnehmen. Ist letzteres nicht genau der Fall, so ändern sich die Winkel der Krystalle mehr oder weniger durch den Eintritt des einen oder des anderen Stoffes. So bildet z. B. der Kalkspath, $CaCO_3$, Rhomboëder von 105° 5′ Endkantenwinkel, der Magnesitspath, $MgCO_3$, aber solche von 107° 25′. Krystallisiren beide als Dolomitspath zusammen, so ist derselbe Winkel 106° 15′. Diese Winkelverschiedenheit rührt daher, dass die durch die Formel dargestellte Quantität Calciumcarbonat einen grösseren Raum beansprucht als die entsprechende Menge des Magnesiumscarbonates, und die dadurch bedingte Volumvergrösserung wesentlich in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe erfolgt. Auch die Ausdehnung durch die Wärme geschieht hauptsächlich in dieser Richtung und bewirkt damit ebenfalls eine Verkleinerung des Endkantenwinkels.

Ausser den Mischkrystallen giebt es auch amorphe heterogene Aggregate, welche durch gleichzeitiges Erstarren einer geschmolzenen Mischung entstehen.

§ 64. Raumerfüllung und Dichte starrer Körper. Die Dichtigkeit im starren Zustande ist eine sehr verschiedene, so dass es Stoffe, namentlich gewisse Metalle, giebt, welche 40 mal so schwer sind als die leichtesten festen Körper und mehr als zwanzigmal so schwer als das in der Regel zum Vergleiche benutzte flüssige Wasser. Die scheinbare Regellosigkeit, welche die Dichtigkeiten der Stoffe dem ersten Anblicke darbieten, verschwindet grossen Theiles, um gewissen Regelmässigkeiten Platz zu machen, wenn man, wie es in § 36 für die Elemente geschah, auch für die Verbindungen diejenigen Räume berechnet, welche von den Molekulargewichten oder den durch die Formeln dargestellten stoechiometrischen Quantitäten erfüllt werden. Untersuchungen dieser Art sind besonders von H. Kopp, H. Schroeder u. a. Forschern ausgeführt worden.

Indessen ist bisher die grosse Ungenauigkeit, welche den meisten Dichtemessungen anhaftet, und ausserdem der Zweifel, bei welcher Temperatur die Stoffe zu vergleichen seien, einer genauen Erkenntnis der unzweifelhaft vorhandenen Gesetzmässigkeiten noch sehr hinderlich gewesen.

Die nächst liegende Betrachtungsart ist die, dass man den von den Verbindungen erfüllten Raum vergleicht mit dem, welchen die Elemente im unverbundenen Zustande einnehmen. Dabei zeigt sich nun nicht selten eine ungefähre Gleichheit beider.

So ist z. B. nach der Tafel in § 36 das Volumen des Zinkes und des Schwefels:

$$V(Zn) + V(S) = 9{,}1 + 15{,}7 = 24{,}8.$$

Das Volumen des aus beiden entstehenden Schwefelzinkes erhalten wir durch Division der stoechiometrischen Quantität ZnS durch die Dichte des Schwefelzinkes (Blende):

$$V(ZnS) = \frac{Zn + S}{d} = \frac{65{,}1 + 31{,}98}{4{,}05} = \frac{97{,}1}{4{,}05} = 24{,}0.$$

Hier ist also das Volumen der Verbindung nahezu gleich dem der Bestandtheile.

Aehnliches finden wir auch für andre Monosulfide, wie folgende Beispiele zeigen, denen unter Σ die Summe der Volumina der Bestandtheile zum Vergleiche beigesetzt ist.

	Σ	Diff.	V(S) ber.
$V(MnS) = \frac{86{,}8}{4{,}0} = 21{,}7$	22,6	— 0,9	14,8
$V(FeS) = \frac{87{,}9}{4{,}8} = 18{,}3$	22,9	— 3,6	11,1
$V(NiS) = \frac{90{,}6}{4{,}6} = 19{,}7$	22,4	— 2,7	13,0

		Σ	Diff.	V(S) ber.
$V(Cu\,S) = \frac{95,2}{4,16}$	= 22,9	22,8	+ 0,1	14,8
$V(Zn\,S) = \frac{97,1}{4,05}$	= 24,0	24,8	— 0,8	14,9
$V(Cd\,S) = \frac{143,7}{4,8}$	= 29,9	28,6	+ 1,3	17,0
$V(Hg\,S) = \frac{231,8}{8,0}$	= 29,0	29,8	— 0,8	14,9
$V(Sn\,S) = \frac{150,8}{5,0}$	= 30,2	32,1	— 1,9	13,8
$V(Pb\,S) = \frac{238,4}{7,5}$	= 31,8	33,8	— 2,0	13,7
			im Mittel	14,2

In Anbetracht der Schwierigkeit, die Dichtigkeiten genau zu bestimmen, ist die Uebereinstimmung befriedigend. Man würde daher nicht sehr irre gehen, wollte man das Volumen des Schwefels dadurch berechnen, dass man von dem jedes Sulfides das Volumen des in ihm enthaltenen Metalles abzöge, z. B.:

$$V(ZnS) - V(Zn) = 24,0 - 9,1 = 14,9 = V(S).$$

In dieser Weise sind die unter V(S) ber. in der Tafel aufgeführten Werthe berechnet. Ihr Mittelwerth giebt 14,2 statt 15,7. Es scheint also eine geringe Contraction bei der Verbindung einzutreten.

Bei der grossen Analogie des Sauerstoffes mit dem Schwefel darf man es nun wohl wagen, in ganz ähnlicher Weise das im isolirten Zustande unbekannte Volumen des festen Sauerstoffes zu berechnen, indem man vom Volumen der Oxyde das der zugehörigen Metalle abzieht. Man erhält so nachstehende, ebenfalls ziemlich gut übereinstimmende Zahlen. In der ersten Spalte ist die stoechiometrische Quantität, in der zweiten unter d die Dichte, in der dritten unter V das Volumen des Oxydes, in der vierten das Volum des Metalles V(R) und endlich unter V(O) die Differenz beider, das Volum eines Sauerstoffatomes angegeben.

	d	V	V(R)	V(O)
MnO = 70,8	5,4	13,1	6,9	6,2
CoO = 74,6	5,75	12,4	6,9	6,0
NiO = 74,6	6,4	11,7	6,7	5,0
CuO = 79,17	6,4	12,4	7,1	5,3
ZnO = 81,1	5,7	14,3	9,1	5,2
CdO = 127,7	6,95	18,3	12,9	5,4
SnO = 134,8	6,3	21,4	16,4	5,0
HgO = 215,8	11,3	19,1	14,1	5,0
PbO = 222,4	9,4	23,7	18,1	5,6

Aehnliche Zahlen erhält man für die nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzten sogenannten Sesquioxyde:

	d	V	$V(R_2)$	$V(O_3)$	$V(O)$
$Cr_2O_3 = 152{,}8$	5,2	29,0	15,4	13,6	4,5
$Mn_2O_3 = 157{,}5$	4,8	32,7	13,8	18,9	6,3
$Fe_2O_3 = 159{,}6$	5,3	30,1	14,4	15,7	5,2
$Co_2O_3 = 165{,}1$	5,6	29,5	13,8	15,7	5,2
$Ni_2O_3 = 165{,}1$	4,9	33,7	13,4	20,3	6,8

Der Raum, den hier drei Sauerstoffatome einnehmen, ist nahezu dreimal so gross als der in der vorigen Reihe von einem Atome erfüllte.

Diese Regelmässigkeiten haben aber durchaus keine allgemeine Gültigkeit. Oxyde der Zusammensetzung R_2O, wie Ag_2O, Cu_2O, Hg_2O geben für das Volumen des Sauerstoffes viel grössere, dagegen Oxyde RO_2, wie SnO_2, SbO_2 viel kleinere Werthe, z. B.:

$$V(Cu_2O) - V(Cu_2) = 24{,}9 - 14{,}2 = 10{,}7 = V(O)$$
$$V(SnO_2) - V(Sn) = 21{,}7 - 16{,}3 = 5{,}4 = V(O_2).$$

Im Kupferoxydule kommt demnach auf ein Sauerstoffatom doppelt soviel Raum wie in dem Oxyde; im Zinnoxyde dagegen nur etwa halb so viel; mit anderen Worten: weder der Austritt von O aus dem Monoxyde CuO, noch der Eintritt von O in das Monoxyd SnO erzeugt eine erhebliche Volumänderung; denn es ist:

$$V(Cu_2O_2) = 24{,}8 \qquad V(SnO_1) = 21{,}4$$
$$V(Cu_2O_1) = 24{,}9 \qquad V(SnO_2) = 21{,}7.$$

Noch viel auffälliger ist das Verhalten, das die Verbindungen der leichten Metalle zeigen, welche meist unter so bedeutender Contraction entstehen, dass das Volumen der Verbindung kleiner ist als das des in ihr enthaltenen Metalles. So ist z. B.:

$$V(Na_2O) = 22{,}1,\ V(Na_2) = 47{,}3$$
$$V(K_2O) = 35{,}5,\ V(K_2) = 90{,}4$$
$$V(MgO) = 12{,}5,\ V(Mg) = 13{,}9.$$

Auf diese und ähnliche Fälle ist die bei den vorigen gebrauchte Betrachtungsweise selbstverständlich unanwendbar. Doch findet man auch hier gewisse Regelmässigkeiten, wenn man die Volumina der einander analogen Verbindungen der zu einer natürlichen Familie gehörigen oder auch der im periodischen Systeme auf einander folgenden Elemente vergleicht. Doch sind diese Verhältnisse, trotz vieler auf sie verwandter Mühe, noch

nicht so eingehend erforscht, dass sich allgemein gültige Gesetze aufstellen liessen.

Die Raumerfüllung der starren Körper ist bekanntlich nicht unveränderlich. Aenderungen des Druckes und namentlich der Temperatur vermögen sie mehr oder weniger zu verändern. Wird einem starren Körper mehr und mehr Wärme zugeführt, so vergrössert er sein Volumen; die Ausdehnung ist jedoch bei krystallisirten, aber nicht regulären Stoffen in der Regel nach verschiedenen Richtungen ungleich gross; ja es kann sogar der Fall eintreten, dass eine Ausdehnung nach der einen von einer Zusammenziehung nach einer anderen Richtung begleitet ist.

§ 65. **Schmelzen und Erstarren.** Dauert nun die Wärmezufuhr an, ohne dass der Körper durch dieselbe chemisch verändert, zersetzt wird, so wird früher oder später der Zusammenhang der Theilchen so weit gelockert, dass der Körper schmilzt, die einzelnen Theilchen also neben einander verschiebbar werden, ohne dabei ihren Zusammenhang vollständig zu verlieren.

Dem Schmelzen gehen bei vielen Stoffen Aenderungen der Aggregation, der Festigkeit vorher. Während manche plötzlich, sobald eine bestimmte Temperatur, der Schmelzpunkt, erreicht ist, aus dem starren in den vollkommen flüssigen Zustand übergehen, erweichen andre vor dem Schmelzen, so dass sie einen Uebergangszustand durchmachen. In diesem weichen Zustande lassen sich vorher getrennte Theile durch Druck wieder vereinigen, Metalle wie Eisen und Platin lassen sich »schweissen«. Einzelne Metalle und Halbmetalle, z. B. Zink, Wismuth, Tellur, sind vor dem Schmelzen bei gewissen Temperaturen spröde und brüchig, bei anderen zäh und dehnbar, so dass sie sich zu Draht ziehen und zu Blech walzen lassen.

Die Aenderung des Aggregatzustandes ist mit einer grösseren oder geringeren Aufnahme von Wärme verbunden. Während weit unterhalb des Schmelzpunktes für jeden Grad der Temperaturerhöhung von jedem Gewichtstheile der Substanz eine bestimmte, sich nahezu gleich bleibende Wärmemenge, welche wir als die specifische Wärme bezeichnen, aufgenommen wird, vergrössert sich diese schon beim Erweichen mehr und mehr, während beim Schmelzpunkte eine oft sehr bedeutende Wärmemenge aufgenommen und für die Wahrnehmung als Wärme verschwindet, latent wird. Dieselbe dient höchst wahrscheinlich zur Erzeugung der fortschreitenden Bewegung der Theilchen, welche nicht mehr als Wärmebewegung empfunden wird. Die Schmelzung erfolgt nur in dem Maasse, wie Wärme zugeführt wird. Da diese nur zur Verflüssigung dient, so bleibt die Temperatur sich gleich, bis die ganze Masse geschmolzen ist.

Verliert andererseits eine geschmolzene Masse Wärme an ihre Umgebung, so sinkt ihre Temperatur doch nicht unter den Schmelzpunkt, weil ein Theil erstarrt und dabei seine latente Schmelzwärme wieder abgiebt. Erst wenn alles erstarrt ist, sinkt die Temperatur weiter. Es gelingt aber manchmal, einen geschmolzenen Stoff unter seinen Schmelzpunkt abzukühlen. In diesem als »überschmolzen« bezeichneten Zustande befindet er sich aber in einem labilen Gleichgewichte, in welchem der leiseste Anlass ihn zum Erstarren bringen kann, besonders leicht die Berührung mit einem auch noch so winzigen Stücke erstarrter Substanz der gleichen Art. Im Augenblicke des Erstarrens steigt dann die Temperatur durch die frei werdende latente Wärme wieder bis auf den Schmelzpunkt, aber nicht weiter.

Dieser Steigerung der Bewegungen entspricht in der Regel eine beim Schmelzen plötzlich oder z. Th. schon während des Erweichens eintretende erhebliche Vergrösserung des Volumens, die bis zu 12% und mehr vom Volumen des festen Körpers betragen kann. Doch wird ausnahmsweise bei einigen wenigen Stoffen, besonders dem Wasser, dem Gusseisen, dem Wismuth und einigen seiner Verbindungen und Legirungen und vielleicht auch noch bei einigen anderen Metallen, eine Zusammenziehung beim Schmelzen beobachtet, die wahrscheinlich auf eine veränderte Anordnung der Atome innerhalb der Molekeln zurückzuführen ist. Beim Wasser beträgt diese Zusammenziehung 10% des Volumens.

Je nachdem beim Schmelzen eine Ausdehnung oder eine Zusammenziehung erfolgt, kann man durch Druck den Aggregatzustand ändern, indem man durch hinreichend starke Pressung denjenigen Zustand erzeugt, in welchem der Stoff einen geringeren Raum einnimmt. Eis wird daher durch Druck flüssig, während die meisten Stoffe durch starken Druck auch oberhalb ihres Schmelzpunktes starr erhalten werden können.

§ 66. **Schmelzpunkte der Elemente.** Die Temperaturen, bei welchen die verschiedenen Stoffe schmelzen, sind für die einzelnen charakteristisch und daher als Erkennungsmerkmale wichtig. Schon § 36 wurde angegeben, dass die Schmelzbarkeit der Elemente eine periodische Funktion ihres Atomgewichtes ist. Nachstehende Tafel zeigt diese Abhängigkeit, so weit sie überhaupt bekannt ist. Von einigen Elementen ist der Schmelzpunkt unbekannt, weil er für die Messung zu hoch, bei anderen, weil er zu niedrig liegt. Andre sind wegen zu grosser Seltenheit oder Schwierigkeit der Darstellung nicht untersucht.

Schmelzpunkte der Elemente.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li	Be	B.	C	N.	O	F			
180°	h. R.G.	s.h.	**n. g.**	*s. n.*	s. n.	s. n.			
Na	Mg	Al	Si	P	S.	Cl			
96°	e.430°	e.700°	**e.1500°**	*44°*	114°	*—105°*			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
63°	n. R.G.	?	n. g.	n. g.	s. h.	W.G.	e. 1600°	1500°	1450°
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
1054°	433°	*30°*	e. 900°	e. 500°	680°	— 7°			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
39°	n. R.G.	?	ü.1500°	s. h.	s. h.	?	e. 2000°	e. 1800°	e. 1500°
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J			
954°	321°	*176°*	233°	423°	455°	114°			
Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
26°	n. R. G.	e.800°	e. 800°	s. h.	s. h.	?	e. 2500°	1950°	1775°
Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
1045°	*—39*	294°	326°	268°					
			Th		U				
			s. h.		h.R.G.				

In der Tafel bedeutet: e. etwa; ü. über; s. n. sehr niedrig; s. h. sehr hoch; n. g. nicht geschmolzen; R. G. Rothgluth; n. R. G. niedrige (beginnende) Rothgluth; h. R. G. hohe Rothgluth; W. G. Weissgluth.

Die Elemente folgen sich in den wagrechten Reihen der Tafel nach der Grösse der Atomgewichte; mit diesem steigt und fällt der Schmelzpunkt bald allmählich, bald plötzlich. Soweit sie sich feststellen lassen, sind die Minima des Schmelzpunktes *cursiv*, die Maxima **fett** gedruckt.

Die Perioden der Schmelzbarkeit fallen nicht zusammen mit denen der anderen physikalischen Eigenschaften, sind auch weniger regelmässig als diese, stehen aber mit der des Atomvolumens, wie schon § 36 angegeben wurde, in nahem Zusammenhange. Bemerkenswerth ist, dass in jeder Familie die eine Gruppe schwer, die andre leicht schmelzbar ist; z. B. Li, Na, K, Rb, Cs schmelzen leicht, Cu, Ag, Au dagegen schwer, und ebenso in anderen Familien.

In den einzelnen Gruppen ändert sich der Schmelzpunkt mit dem Atomgewichte; doch nicht in gleicher Weise. Mit zunehmendem Atomgewichte sinkt der Schmelzpunkt in einigen Familien, z. B.:

Li 180°, Na 96°, K 63°, Rb 39°, Cs 26°,
Zn 433°, Cd 321°, Hg — 39°;

in anderen dagegen steigt er mit zunehmendem Atomgewichte, z. B.:

Ga 30°, In 176°, Tl 294°,
Cl — 105°, Br — 7°, J + 114°;

in noch anderen steigt er anfangs, um dann wieder zu fallen, oder fällt erst, um wieder zu steigen.

§ 67. **Schmelzpunkte der Verbindungen.** Aehnliche Unterschiede wie die Elemente zeigen auch deren Verbindungen in ihren Schmelzpunkten. Beim Uebergange in eine Verbindung bestimmter Art wird die Schmelzbarkeit bald erhöht, bald erniedrigt. Die Oxyde der Metalle z. B. schmelzen in der Regel schwieriger als die regulinischen Metalle, die mancher, doch nicht aller Nichtmetalle dagegen leichter als die Elemente. In einer und derselben Gruppe von Elementen pflegt die Aenderung die gleiche zu sein; doch giebt es auch hier Ausnahmen. Während z. B. der noch nie geschmolzene Kohlenstoff ein Oxyd CO_2, Kohlensäureanhydrid, liefert, das schon etwas über oder unter — 60° C. schmilzt, ist das entsprechende Oxyd SiO_2 des ebenfalls schwer schmelzbaren, dem Kohlenstoffe nahe verwandten Siliciums ungefähr ebenso strengflüssig wie das Element selbst. Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide schmelzen in der Regel erheblich leichter als die Oxyde, und zwar schmilzt meistens das Jodid eines Elementes leichter als das Bromid, dieses leichter als das Chlorid, und am schwierigsten das Fluorid. So sind z. B. die Schmelzpunkte der Halogenverbindungen der Alkalimetalle nach Carnelley:

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	801°	902°	789°	753°	?
Cl	598°	722°	734°	710°	631°
Br	547°	708°	699°	683°	?
J	466°	628°	634°	642°	?

Der Schmelzpunkt fällt also mit steigendem Atomgewichte des Halogenes. Aehnliches finden wir in anderen Familien der Elemente.

Auch die als organische bezeichneten Verbindungen des Kohlenstoffes zeigen manche Regelmässigkeiten; doch ist unsre Kenntnis allgemeiner Gesetze auf diesem Gebiete doch noch weit beschränkter, als man es nach den tausenden ausgeführter Schmelzpunktsbestimmungen erwarten dürfte.

Bemerkenswerth ist, dass durch den wiederholten Eintritt eines bestimmten Atomes oder einer Atomgruppe in eine organische Verbindung die Schmelzbarkeit in manchen Fällen ab-

wechselnd erhöht und wieder erniedrigt wird. So haben z. B., worauf A. Baeyer zuerst aufmerksam machte, die sogenannten normalen primären Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, denen wir die Atomverkettung:



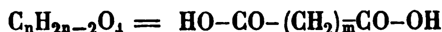
$$HO-CO-CH_2- \cdot\cdot\cdot\cdot -CH_2-CH_2-H$$

zuschreiben, nach welcher sie sich von einander nur durch die Anzahl der zwischen Carboxyl COOH und Wasserstoff H eingeschalteten CH_2-gruppen unterscheiden, nachstehend aufgeführte Schmelzpunkte:

Name	Formel	Schmelzpunkt
Ameisensäure	$C_1H_2O_2$	+ 8°,4
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	+ 17°
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 24°
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	+ 1°
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	unter — 16°
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	— 2°
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	— 10°,5
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°,5
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°,5
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	+ 28°,5
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	+ 43°,6
Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	+ 40°,5
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	+ 58°,8
Quindecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	+ 51°
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	+ 60°
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69°
—	$C_{19}H_{38}O_2$	?
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 75°
Medullinsäure	$C_{21}H_{42}O_2$	+ 72°,5
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	+ 73°

Wie man sieht, erhöht der erste Eintritt von CH_2 zwischen HO–CO– und H (in der Ameisensäure) den Schmelzpunkt, während der nächste ihn wieder erniedrigt, so dass die Glieder mit ungeraden C-atomzahlen niedriger schmelzen als beide benachbarte Glieder mit gerader Zahl. Mit steigendem Molekulargewichte gleicht sich dieser Unterschied aber mehr und mehr aus.

Ganz ähnliches zeigen die normalen zweibasischen nach der Formel:



$$C_nH_{2n-2}O_4 = HO-CO-(CH_2)_m-CO-OH$$

zusammengesetzten Säuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure u. s. w.

Durch die Substitution von Chlor für Wasserstoff wird der Schmelzpunkt mancher Kohlenwasserstoffe, z. B. des Benzoles, C_6H_6, wie Jungfleisch zeigte, ebenfalls abwechselnd erhöht und erniedrigt:

	Schmelzpunkt
C_6H_6	+ 3°
$C_6H_5Cl_1$	— 40°
$C_6H_4Cl_2$	+ 53°
$C_6H_3Cl_3$	+ 17°
$C_6H_2Cl_4$	+ 139°
$C_6H_1Cl_5$	+ 86°
C_6Cl_6	+ 228°

Doch treten diese Regelmässigkeiten nur hervor, wenn man die Hauptprodukte der Einwirkung des Chlores auf Benzol mit einander vergleicht. Neben denselben entstehen noch in geringerer Menge ihnen isomere Verbindungen, welche andre Schmelzpunkte haben. Es hängt dies damit zusammen, dass der Schmelzpunkt der Verbindung sehr wesentlich durch die Stellung beeinflusst wird, welche die Chloratome gegen einander einnehmen.

Es ist eine ziemlich ausnahmslos geltende Regel, dass, wenn zwei Wasserstoffatome des Benzoles durch zwei andre Atome oder Radicale ersetzt werden, von den drei so entstehenden isomeren Disubstitutionsprodukten*) die Para-Verbindung einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt als die Ortho- und die Meta-Verbindung. Welche von letzteren beiden höher schmilzt, hängt von der Natur der für Wasserstoff substituirten Atome oder Radicale ab. Ist eine derselben Carboxyl, COOH, so schmilzt die Meta-Verbindung schwieriger, sonst die Ortho-Verbindung; doch gilt dies nicht ganz ausnahmslos. Bei Gegenwart der Nitrogruppe NO_2 schmilzt bald die Ortho-, bald die Meta-Verbindung leichter. Folgende Beispiele werden dies erläutern:

			Para-	Meta-	Ortho-
C_6H_4	Cl	Cl	53°	u. — 18°	u. — 14°
»	Br	Br	89	— 28	— 1
»	J	J	127	40	94
»	Cl	J	56	?	flüssig
»	Cl	Br	67	fl.	?
»	Br	J	92	fl.	fl.
»	OH	OH	172	99	112
»	NH_2	NH_2	140	63	99
»	NH_2	Br	64	18	31
»	NH_2	J	60	25	?
»	CH_3	CH_3	15	—54	—28
»	COOH	OH	210°	200°	156°
»	»	OCH_3	175	106	99
»	»	Cl	234	152	137
»	»	Br	250	155	148

*) Vgl. § 51.

			Para-	Meta-	Ortho-
C_6H_4	COOH	J	267°	185°	159°
»	»	NH_2	187	174	144
»	NO_2	NO_2	171	90	118
»	NO_2	J	171	36	49
»	NO_2	Cl	83	44	32
»	»	Br	126	56	42
»	»	NH_2	146	110	71

Wird ein drittes Wasserstoffatom des Benzoles ersetzt, so ändert sich der Schmelzpunkt abermals; der der Para-Verbindung fällt in der Regel, und zwar oft sehr bedeutend, während der der beiden isomeren Trisubstitutionsprodukte steigt. Doch hängt auch hier die Aenderung des Schmelzpunktes sowohl von der Natur der eintretenden Radicale wie von ihrer relativen Stellung ab. Bei möglichst symmetrischer Vertheilung derselben (Stellung 1, 3, 5 s. § 51) liegt der Schmelzpunkt am höchsten.

§ 68. **Schmelzpunkte von Gemischen.** Heterogen zusammengesetzte starre Körper schmelzen entweder so, dass nur ein Bestandtheil flüssig wird, während der andere noch fest bleibt, oder so, dass beide oder alle Bestandtheile zugleich in den flüssigen Zustand übergehen. In letzterem Falle erfolgt das Schmelzen stets bei einer Temperatur, welche jedenfalls unterhalb des Schmelzpunktes des am schwierigsten schmelzenden Bestandtheiles, oft auch unterhalb des Schmelzpunktes des niedriger schmelzenden liegt. Hierauf beruht die in der Laboratoriumspraxis so sehr häufig zu machende Beobachtung, dass selbst sehr geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt einer Substanz sehr bedeutend zu erniedrigen vermögen. Ein solches Gemisch lässt sich von einer homogenen, reinen Substanz meistens dadurch unterscheiden, dass die Temperatur während des Schmelzens nicht constant bleibt. In der Regel schmilzt zuerst bei einer etwas niederen Temperatur hauptsächlich der niedriger schmelzende Bestandtheil mit nur einem Theile des höher schmelzenden, während der Rest des letzteren noch fest bleibt und erst bei erhöhter Temperatur schmilzt. Trennt man, ehe dies geschieht, den geschmolzenen Theil von dem noch starren, so zeigt dieser, für sich untersucht, wieder einen höheren Schmelzpunkt, weil er jetzt weniger verunreinigt ist. Hierauf gründet sich ein vorzügliches Verfahren zur Reinigung der Stoffe.

§ 69. **Homogene Flüssigkeiten, Cohaesion, Capillarität, Reibung.** Wie schon oben (§ 60) angegeben wurde, ist der tropfbar flüssige Aggregatzustand dadurch bestimmt, dass die Theilchen zwar an einander haften, jedoch neben einander verschiebbar sind. In Folge dessen nehmen Flüssigkeiten unter

dem Einflusse der Schwere die Form der Gefässe an, in welchen sie sich befinden, während die freie Oberfläche eine zur Richtung der Schwerkraft senkrechte Fläche bildet, falls nicht andre Kräfte, z. B. die Centrifugalkraft, diese Lage verändern. Der Raum, den eine Flüssigkeit einnimmt, lässt sich nur durch sehr grosse Druckkräfte etwas verkleinern; Flüssigkeiten sind sehr wenig zusammendrückbar.

Die Beweglichkeit der Theilchen ist in verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden. Sie variirt von sogenannter syrupförmiger Beschaffenheit bis zu Beweglichkeiten, welche denen der Gase nahe kommen. Die Widerstände, welche sich der Bewegung entgegenstellen, bezeichnet man als die innere Reibung oder als die Zähigkeit der Flüssigkeiten. Sie lässt sich bestimmen aus der Geschwindigkeit, mit welcher eine Flüssigkeit eine enge Röhre durchströmt (»Transpiration« nach Graham), oder aus der Verzögerung, die ein in ihr um seine Axe schwingender Rotationskörper erfährt. Die Reibung hängt von der Natur und Zusammensetzung der Flüssigkeit ab; doch ist ihr Zusammenhang mit dieser noch zu wenig bekannt, als dass er sich unter allgemeine Gesetze bringen liesse.

Nicht viel anders steht es mit unserer Kenntnis des Zusammenhanges der Theilchen, der Cohaesion der Flüssigkeiten, welche sich besonders in den Erscheinungen der Capillarität, dem Aufsteigen der Flüssigkeiten in Haarröhrchen oder anderen engen Räumen, deren Wände von der Flüssigkeit benetzt werden, sowie in der Tropfenbildung zeigt. Das durch die Capillarität gehobene Gewicht oder Volumen der Flüssigkeiten hängt von ihrer chemischen Natur und Zusammensetzung ab; doch ist diese Abhängigkeit noch nicht in solchem Umfange erkannt, dass hier darauf näher einzugehen wäre.

§ 70. **Dichte und Raumerfüllung tropfbarer Flüssigkeiten.** Sehr ausführlich ist die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht, d. i. das Gewicht der Volumeinheit der Flüssigkeiten untersucht. Doch wird gewöhnlich nicht die Dichte selbst, sondern ihr reciproker Werth, das s. g. specifische Volumen, d. i. das Volumen der Gewichtseinheit, den Betrachtungen zu Grunde gelegt. Das Produkt dieser Grösse mit dem Atomgewichte der Elemente und mit dem Molekulargewichte der Verbindungen stellt das Atom- und Molekularvolumen dar, an welchen Grössen regelmässige Beziehungen in erheblichem Umfange erkannt sind, welche den für feste Körper gefundenen (§ 64) gleichen. Da die meisten Elemente erst bei unbequem hohen oder niedrigen Temperaturen flüssig werden, so sind die Atomvolume im flüssigen Zustande nur wenig untersucht.

Da die Flüssigkeiten sich viel stärker durch die Wärme ausdehnen als starre Körper, so ist es bei ihnen noch viel wichtiger als bei jenen, dass die Vergleichungen bei einander ent-

sprechenden Temperaturen vorgenommen werden. Als solche hat Hermann Kopp diejenigen in Vorschlag gebracht, bei welchen die Dampfspannungen der zu vergleichenden Flüssigkeiten einander gleich sind, also die Siedpunkte unter gleichem Druck. Dabei ist als Normaldruck gewöhnlich der mittlere Atmosphärendruck von $0{,}76^m$ angenommen worden, obschon es sich nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich empfehlen würde, einen viel geringeren Druck zu wählen. Aber auch bei den Siedpunkten unter Atmosphärendruck verglichen zeigen die Molekularvolumina der Verbindungen, besonders der organischen, zahlreiche Regelmässigkeiten, welche jedoch bis jetzt nicht als streng gültige Naturgesetze, sondern nur als Annäherungen an solche dargestellt werden konnten.

Die allgemeine Grundregel ist die, dass jedes in einer Verbindung enthaltene Atom beim Siedpunkte derselben einen gewissen Raum einnimmt, der hauptsächlich von seiner Natur und nur in beschränktem Grade von der Art seiner Bindung abhängt, so dass das Volumen, welches von dem Molekulargewichte der Verbindung erfüllt wird, sich angenähert als die Summe der Volumina aller in ihr enthaltenen Atome darstellt.

So ist, wenn wir mit V das Volum bezeichnen, z. B. für Weingeist:

$$V(C_2H_6O) = 2V(C) + 6V(H) + 1V(O)$$

und entsprechend für andere Verbindungen.

Als Einheit des Volumens benutzt man auch hier den Raum, den die Gewichtseinheit Wasser im Maximum seiner Dichte erfüllt, und als Gewichtseinheit das Gewicht von einem Atom Wasserstoff. Diese Einheit ist unbekannt; aber dies stört nicht, da es sich hier, wie bei allen Dichtigkeitsbestimmungen, nur um relative Zahlen handelt. Man erhält ganz dieselben Zahlen für die Molekularvolumina, wenn man statt eines Atomes 1 Gramm Wasserstoff zur Einheit der Gewichte und 1 Cubikcentimeter zur Einheit der Volumina nimmt.

In diesen Einheiten ausgedrückt werden nun nach H. Kopp die Volumina der Atome bei den Siedpunkten ihrer Verbindungen angenähert dargestellt durch z. B.:

$$V(H) = 5{,}5,\ V(C) = 11{,}0,\ V(O) = 7{,}8.$$

Demnach ergiebt sich für obiges Beispiel, den Weingeist:

$$2V(C) + 6V(H) + 1V(O) = 22 + 33 + 7{,}8 = 62{,}8,$$

während bei dem Siedpunkte 78° C.

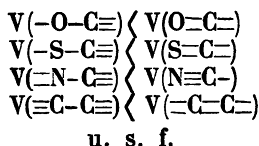
$$V(C_2H_6O) = 62{,}2$$

gefunden wurde.

Aus der Kopp'schen Regel folgt, dass einer bestimmten Differenz in der Zusammensetzung auch eine solche im Molekularvolumen entsprechen muss, so z. B. der Differenz CH_2 der homologen Reihen die Volumdifferenz $V(CH_2) = 22$ und ähnlich in anderen Fällen. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist indessen nur eine ganz ungefähre. So haben wir z. B. für die fünf ersten Glieder der Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$:

n	V. ber.	Diff.	V. beob.	Diff.
1	40,8	22	42,7	19,5
2	62,8	22	62,2	19,1
3	84,8	22	81,3	20,3
4	106,8	22	101,6	21,1
5	128,8		122,7	

In vielen Fällen lassen sich die Abweichungen von der Grundregel auf Verschiedenheiten in der Verkettung der Atome zurückführen. So brauchen z. B. zwei mehrwerthige Atome, wenn sie nur durch je eine ihrer Affinitäten mit einander verbunden sind, weniger Raum, als wenn sie mehre ihrer Affinitätseinheiten wechselseitig sättigen. So ist z. B.:



u. s. f.

Diese Beziehungen sind vielfach zur Erforschung der Atomverkettungen benutzt worden; doch bleiben die Schlüsse auf diese stets etwas unsicher, weil auch sonst starke Abweichungen von der Regel vorkommen, die man bisher noch nicht auf Unterschiede der Verkettung zurückzuführen vermochte. Indessen schreitet die Forschung stetig fort. So hat man z. B. gefunden, dass für Wasserstoff in organische Verbindungen eintretende Chlor- oder Brom-Atome, wenn sie von einem und demselben Kohlenstoffatome gebunden werden, einen grösseren Raum brauchen, als wenn sie auf verschiedene C-atome vertheilt sind, dass in das Benzol für H eintretende Radicale, wenn sie zu einander in Parastellung stehen, mehr Raum beanspruchen als in Metastellung und in dieser mehr als in der Orthostellung. Alle gefundenen Beziehungen besitzen eine stetig wachsende Wichtigkeit für die Erkenntnis der Natur der Stoffe.

§ 71. Ausdehnung durch die Wärme. Das Volumen jeder Flüssigkeit ist mit der Temperatur veränderlich und zwar in der Regel erheblich stärker als das im starren Zustande. Gewöhnlich findet eine Ausdehnung statt, die mit steigender Temperatur grösser und grösser wird. Nur in der Nähe des Schmelzpunktes zeigen einige Flüssigkeiten, namentlich das Wasser (s. § 65) eine geringe Verkleinerung des Volumens mit steigender Temperatur.

Das Gesetz, welches der Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme zu Grunde liegt, ist theoretisch von van der Waals hergeleitet und durch Vergleichung mit den vorliegenden Beobachtungen bestätigt worden. Es fehlt aber für die meisten der zahlreichen auf ihre Ausdehnung untersuchten Flüssigkeiten noch die Kenntnis der s. g. kritischen Temperaturen (s. unten § 86), ohne welche die Vergleichung nicht durchzuführen ist.

Die Ausdehnung der Flüssigkeiten ist von einer ziemlich bedeutenden Aufnahme von Wärme begleitet, welche für einen und denselben Stoff für ein gleiches Temperaturintervall im flüssigen Zustande bedeutend grösser zu sein pflegt als im starren. Es ist also die Wärmecapacität oder specifische Wärme einer Flüssigkeit grösser, oft mehr als doppelt so gross, als die desselben Stoffes vor dem Schmelzen, und ebenfalls grösser als im Gaszustande.

Durch Multiplication der specifischen Wärme mit dem Molekulargewichte erhält man die s. g. Molekularwärme, welche in homologen Reihen organischer Verbindungen ziemlich regelmässig wechselt.

§ 72. Lichtbrechung durch Flüssigkeiten. Sehr eingehend untersucht ist die Lichtbrechung der Flüssigkeiten. Sie hängt hauptsächlich von der Natur und Menge der in ihnen enthaltenen Elemente, jedoch auch von der Art ihrer Vereinigung ab. Diese Abhängigkeit ist besonders an den Verbindungen des Kohlenstoffes, den s. g. organischen Stoffen, nachgewiesen, jedoch auch an manchen anderen.

Bezeichnet n den Brechungsexponenten einer Flüssigkeit und d deren Dichtigkeit, so ergiebt sich aus theoretischen durch die Erfahrung bestätigten Betrachtungen, dass der als »specifisches Brechungsvermögen« bezeichnete Quotient*):

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$$

*) Bis vor kurzem hat man an Stelle dieses von H. A. Lorentz und L. Lorenz entwickelten Ausdruckes den einfacheren $\frac{n-1}{d}$ als specifisches Brechungsvermögen bezeichnet, der vielen Beobachtungen ebenso gut als jener, anderen jedoch, nach Brühl, weniger gut genügt.

von der Temperatur so gut wie unabhängig ist. Mit Hülfe dieses Ausdruckes kann man, wie Untersuchungen von Gladstone und Dale sowie von Landolt und seinen Schülern gezeigt haben, das Lichtbrechungsvermögen einer beliebigen Flüssigkeit als eine Summe der Brechungsvermögen ihrer einzelnen Bestandtheile darstellen. Enthält das Gewicht P der Flüssigkeit die Gewichtsmengen p_1, p_2, p_3, · · der Bestandtheile, so besteht die Beziehung:

$$\frac{N^2-1}{(N^2+2)D}\cdot P = \frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d_1}\cdot p_1 + \frac{n_2^2-1}{(n_2^2+2)d_2}\cdot p_2 + \frac{n_3^2-1}{(n_3^2+2)d_3}\cdot p_3 + \cdot\cdot,$$

wo N und D den Brechungsexponenten und die Dichte der Flüssigkeit, n_1 und d_1, n_2 und d_2 . . . . . die der Bestandtheile darstellen. Der Ausdruck hat, nach Landolt's Untersuchungen, Geltung, mögen die Bestandtheile chemisch mit einander verbunden oder nur mechanisch gemischt sein.

Nimmt man P gleich dem Molekulargewichte $\mathfrak{M}$ einer aus x Atomen A_1, y Atomen A_2 u. s. w. zusammengesetzten Verbindung, also:

$$P = \mathfrak{M} = xA_1 + yA_2 + zA_3 + \cdot\cdot\cdot,$$

so wird:

$$\frac{N_2-1}{(N_2+2)D}\cdot\mathfrak{M} = x\cdot\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d_1}\cdot A_1 + y\cdot\frac{n_2^2-1}{(n_2^2+2)d}\cdot A_2 + z\cdot\frac{n_3^2-1}{(n_3^2+2)d}\cdot A_3 + \cdot\cdot\cdot$$

oder in Worten ausgedrückt: Das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraction einer Verbindung ist gleich der Summe der Refractionsaequivalente ihrer Bestandtheile. Die hier als Refractionsaequivalente der Elemente bezeichneten Grössen der Form:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}\cdot A$$

lassen sich für diejenigen Elemente, deren Atomgewicht A, Brechungsexponent n und Dichte d bekannt sind, aus diesen berechnen. Es ist jedoch zweckmässiger, sie aus der beobachteten Molekularrefraction von Verbindungen abzuleiten, welche in ihrer Zusammensetzung um eine bestimmte Anzahl von Atomen der einen oder anderen Art sich unterscheiden. Berechnungen dieser Art sind in ausgedehntem Umfange auf Grund reichen Beobachtungsmateriales ausgeführt worden.

Da das Licht verschiedener Farbe verschieden gebrochen wird, also der Brechungsindex n mit der Farbe wechselt, so ergeben sich für verschiedene Farben natürlich auch verschiedene Refractionsaequivalente der Körper. Da bis jetzt noch keine Formel gefunden wurde, welche in befriedigender Weise diesen Einfluss der Farbe des Lichtes zu eliminiren erlaubte,

so pflegt man die Beobachtungen mit Licht ganz bestimmter Farbe*) anzustellen, z. B. mit dem der Fraunhofer'schen Linie C entsprechenden rothen Lichte glühenden Wasserstoffes. In diesem Lichte wurden z. B. für die Molekularrefraction Mrf. einiger sich um CH_2 unterscheidender Stoffe von Landolt nachstehende Zahlen gefunden:

Stoff	Formel	Diff.	Mfr.	Diff.
Wasser	H_2O		3,69	
		CH_2		4,47
Holzgeist . . .	C_1H_4O		8,16	
		CH_2		4,55
Weingeist . . .	C_2H_6O		12,71	
		CH_2		4,57
Propylalkohol .	C_3H_8O		17,28	
		CH_2		4,68
Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$		21,96	
		CH_2		4,63
Amylalkohol . .	$C_5H_{12}O$		26,59	
			Mittel:	4,58
Ameisensäure .	$C_1H_2O_2$		8,52	
		CH_2		4,41
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$		12,93	
		CH_2		4,49
Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$		17,42	
		CH_2		4,59
Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$		22,01	
		CH_2		4,71
Valeriansäure .	$C_5H_{10}O_2$		26,72	
		CH_2		4,50
Capronsäure . .	$C_6H_{12}O_2$		31,22	
		CH_2		4,63
Oenanthsäure .	$C_7H_{14}O_2$		35,85	
			Mittel:	4,56

Für eine Zusammensetzungsdifferenz von einem Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen ergiebt sich also ein Unterschied der Molekularrefraction von im Durchschnitt etwa 4,57 Einheiten. In ähnlicher Weise kann man auch für andere Unterschiede in der Zusammensetzung die Aenderung der Molekularrefraction ermitteln und aus derselben die Refractionsaequivalente der einzelnen Elemente bestimmen. In demselben rothen Lichte ergaben sich z. B. die Refractionsaequivalente:

		Rf.
Kohlenstoff . .	C	2,48
Wasserstoff . .	H	1,04
Sauerstoff . .	O	1,58
Chlor	Cl	6,02
Brom	Br	8,95
Jod	J	13,99
Stickstoff . . .	N	3,02

*) Nach Landolt und Jahn neuerdings auch mit den langen elektrischen Wellen.

Mittelst dieser Zahlen berechnet sich z. B. die Molekularrefraction des Weingeistes, C_2H_6O,

$$= 2 \cdot 2,48 + 6 \cdot 1,04 + 1 \cdot 1,58 = 12,78 \text{ (gef. } 12,71)$$

und ähnlich für viele andere Stoffe.

§ 73. **Einfluss der Verkettung auf die Refraction.** Aber nicht für alle Verbindungen erhält man ohne weiteres dieselbe Uebereinstimmung. So würde sich z. B. ergeben für:

Aldehyd	C_2H_4O	: Mrf. = 2 · 2,48 + 4 · 1,04 + 1 · 1,58 = 10,70 (beob. 11,50)
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	: Mrf. = 2 · 2,48 + 4 · 1,04 + 2 · 1,58 = 12,28 (beob. 12,93)
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	: Mrf. = 5 · 2,48 + 10 · 1,04 + 2 · 1,58 = 25,96 (beob. 26,72).

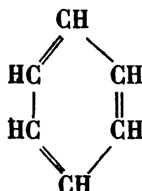
Hier liefert also die Beobachtung erheblich grössere Werthe als die Rechnung und zwar um:

$$11,50 - 10,70 = 0,80 \,,\; 12,93 - 12,28 = 0,65 \,,\; 26,72 - 25,96 = 0,76.$$

Diese grössere Molekularrefraction zeigen ausnahmslos die Säuren, Aldehyde, Ketone, Ester und aus ihnen entstehende andere Verbindungen, in welchen wir aus verschiedenen Gründen ein Sauerstoffatom mit seinen beiden Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden annehmen dürfen. Nehmen wir für ein so gebundenes Sauerstoffatom das Refractionsaequivalent Rf(O) = 2,34, also um 0,76 grösser als in den Alkoholen und anderen Verbindungen an, so ergiebt sich wieder eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

In ähnlicher Weise ist auf Landolt's Anregung namentlich von J. Brühl ermittelt worden, dass s. g. ungesättigte organische, d. h. solche Verbindungen, welche leicht noch Chlor, Brom oder auch Wasserstoff aufnehmen, eine grössere Molekularrefraction zeigen. Aus zahlreichen Beobachtungen hat sich ergeben, dass wir zur Erlangung einer guten Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung für jede je zwei Wasserstoffatome ersetzende s. g. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen der Molekularrefraction 1,79, und für jede dreifache 1,97 hinzufügen müssen.

Nachdem diese Regeln aufgefunden worden, hat man rückwärts mit Hülfe derselben die Atomverkettung organischer Substanzen zu erforschen und namentlich die Anzahl der mehrfachen Bindungen der Atome zu bestimmen gesucht. Es ist auf diesem Wege z. B. wahrscheinlich gemacht worden, dass im Benzol, Toluol und den analogen Kohlenwasserstoffen sich drei doppelte Kohlenstoffbindungen finden, wie die Kekulé'sche Formel (§ 51) es annimmt:



Denn das molekulare Brechungsvermögen des Benzoles und seiner Abkömmlinge ist um etwa 5 Einheiten grösser als die Summe S der Refractionsaequivalente der in ihnen enthaltenen Atome, wie nachstehende Beispiele zeigen:

		Mrf.	S.	Diff.
Benzol	C_6H_6	25,93	21,12	4,81 = 3 · 1,60
Toluol	C_7H_8	30,79	25,68	5,11 = 3 · 1,70
Mesitylen . . .	C_9H_{12}	40,33	34,80	5,53 = 3 · 1,84
Phenol	C_6H_6 O	27,85	22,70	5,05 = 3 · 1,68
Benzylalkohol .	C_7H_8 O	32,23	27,26	4,97 = 3 · 1,66

Diese und ähnliche Anwendungen haben das molekulare Brechungsvermögen zu einem wichtigen Hülfsmittel für die Erforschung der Atomverkettung gemacht.

§ 74. **Wechselwirkung von Flüssigkeiten mit anderen Körpern; Aetzung, Quellung.** Kommt eine Flüssigkeit mit einer anderen oder mit einem festen Körper in Berührung, ohne sich mit diesen chemisch zu verbinden oder umzusetzen, so hängt es von der stofflichen Natur beider Körper ab, ob eine Vermischung oder Auflösung oder nur eine Berührung eintritt. Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, lagern sich nach ihrem specifischen Gewichte über einander; bei gleicher Dichte bildet die eine kugelförmige Tropfen im Inneren der anderen.

Ist der eine der sich nicht mischenden Stoffe starr, der andere flüssig, so kann man zwei Fälle unterscheiden: entweder benetzt die Flüssigkeit den festen Körper und zeigt an ihm die Erscheinung der capillaren Hebung, oder sie benetzt ihn nicht und zeigt an der Berührungsstelle eine Depression ihrer Oberfläche. So steigen bekanntlich Wasser, Weingeist, Oele und viele andere Flüssigkeiten an Glas empor, während Quecksilber an Glas ebenso wie Wasser an Fett herabgedrückt wird. Hiebei ist die Natur des starren Körpers nur so weit von Einfluss, als es sich um Benetzung oder Nichtbenetzung handelt; im übrigen hängt die capillare Steigung oder Depression nur von der Natur der Flüssigkeit ab.

Es giebt aber auch gewisse feste Körper, welche die merkwürdige Eigenschaft haben, eine sie berührende und benetzende

Flüssigkeit in sich aufzunehmen, ohne sich selbst in derselben aufzulösen.

Diese Aufnahme von Flüssigkeit erfolgt meist unter bedeutender Vergrösserung des Volumens des festen Körpers und wird dann als »Quellung« oder »Imbibition« bezeichnet. So quillt Cellulose, Stärke, Leim, geronnenes Eiweiss und viele andere Stoffe in Wasser, Kautschuk in Aether bedeutend auf. Man schreibt diesen quellungsfähigen Stoffen ein sehr grosses Molekulargewicht und eine derartige Atomverkettung zu, dass diese eine Art von Maschengewebe bilde, in dessen Zwischenräume die kleineren Molekeln der Flüssigkeit einzudringen vermögen, ohne es zu zerreissen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass innerhalb der aufgenommenen Flüssigkeit oft ganz dieselben Vorgänge, wie z. B. die Diffusionsbewegung (s. § 80), stattfinden können wie in der ausserhalb gebliebenen Flüssigkeit. Das Quellungsvermögen der Stoffe ist sehr verschieden gross; während manche ihr Volumen durch Imbibition vervielfachen können, ist bei anderen die Vergrösserung kaum merklich; und von diesen finden wir alle möglichen Uebergänge zu denjenigen, welche wie gebrannter Thon, Hydrophan und andere Körper die Flüssigkeit in deutlich wahrnehmbare Hohlräume aufnehmen, bei denen also eigentlich nur Benetzung im Inneren dieser Hohlräume stattfindet.

§ 75. **Heterogene tropfbare Gemische, Lösungen.** Sehr viele Stoffe haben die Fähigkeit, mit anderen flüssige Mischungen zu bilden. Solche Gemische pflegt man als »Lösungen« oder »Auflösungen« zu bezeichnen*) und den einen Bestandtheil als das Lösungsmittel von dem anderen als dem gelösten Stoffe zu unterscheiden. Diese Unterscheidung ist indessen willkürlich und für die wissenschaftliche Betrachtung von keiner Bedeutung.

Tropfbar flüssige Gemische können entstehen:

1) aus lauter starren Bestandtheilen,
2) aus starren und tropfbaren,
3) aus mehren tropfbaren Flüssigkeiten,
4) aus tropfbaren und gasförmigen,
5) aus lauter gasförmigen und
6) aus gasförmigen und starren Körpern.

Auf die Natur und das Verhalten der flüssigen Mischung hat der Aggregatzustand, welchen die Bestandtheile jeder für sich unter den gleichen Umständen annehmen würden, nur in so

*) Früher hat man die Lösung (solutio) von der Auflösung (dissolutio) unterschieden, indem man ersteren Namen nur für die Fälle gebrauchte, in denen ein Körper ohne chemische Veränderung in die Flüssigkeit übergeht, wie z. B. Zucker oder Salz in Wasser, den zweiten aber nur für die Vorgänge, in denen er, wie z. B. Zink in Schwefelsäure, chemisch verändert aufgenommen wird. Diese zweckmässige Unterscheidung ist später ausser Gebrauch gekommen.

weit Einfluss, als dieselben beim Ausscheiden aus der Mischung in diesen Zustand zurückkehren. So lange sie Bestandtheile des Gemisches bilden, sind sie alle als Flüssigkeiten zu betrachten.

Die Quantitäten der in die flüssige Mischung oder Lösung eingehenden Bestandtheile sind entweder ganz unbegrenzt, die Mischung erfolgt in jedem beliebigen Verhältnisse der Massen, oder aber die Quantitäten sind begrenzt, die Mischung erfolgt nur innerhalb gewisser Grenzen, die nicht überschritten werden.

Ersterer Fall tritt namentlich bei der Mischung flüssiger Stoffe ein. So mischen sich Weingeist und Wasser, Holzgeist und Weingeist, Wasser und Glycerin und viele andere Stoffe in jedem Verhältnis.

Bei begrenzter Mischung oder Lösung bezeichnet man das Maximum des einen Stoffes, das von einer bestimmten Menge (etwa 100 oder 1000 Gewichtstheilen) des anderen aufgenommen werden kann, als die »Löslichkeit« des ersteren im zweiten. Sind beide Stoffe flüssig, so kann in der Regel die Menge eines jeden derselben von Null bis zu einer bestimmten Grenze verändert, diese aber nicht überschritten werden. Was mehr hinzugefügt wird, bleibt als getrennte Flüssigkeit übrig, nimmt aber seinerseits wieder vom anderen Bestandtheile etwas auf. So löst Wasser nach Schuncke bei 20° C. bis zu 0,075 seines Gewichtes an Aether, und dieser nimmt bis zu 0,027 seines Gewichtes an Wasser auf. Es sind also nur Mischungen möglich, welche 0 bis etwa 7 Theile und solche, welche 97 bis 100 Theile Aether in 100 Gewichtstheilen enthalten. Ein Gehalt an Aether, der zwischen 7 und 97 Theilen betrüge, kommt bei 20° C. nicht vor.

Ist der eine Stoff flüssig, der andere fest, so ist die Quantität des ersten beliebig veränderlich, die des festen aber durch eine obere Grenze beschränkt; was über diese hinzugefügt wird, bleibt ungelöst übrig, meist im festen Zustande, zuweilen aber auch zerflossen mit einem Theile der Flüssigkeit, wie z. B. Phenol mit Wasser. Die Lösung, welche nichts mehr aufzunehmen vermag, wird als »gesättigt« bezeichnet.

Sind beide Stoffe starr, ihre Mischung aber flüssig, wie z. B. die von Eis und Kochsalz, so giebt es für die Menge jedes der beiden in Lösung befindlichen Stoffe eine obere und eine untere Grenze; keiner von beiden darf völlig fehlen, wenn die Mischung flüssig bleiben soll.

§ 76. **Einfluss der Wärme auf die Löslichkeit.** Sowohl der Vorgang der Lösung selbst sowie die Löslichkeit der Stoffe werden durch die Wärme wesentlich beeinflusst, und zwar in analoger Weise, wie auch die einfachen, unvermischten Körper. Wie bei diesen in der Regel eine Vergrösserung ihres Volumens mit einer Aufnahme, eine Verminderung desselben mit Abgabe von Wärme verbunden ist, so pflegt auch die bei der Mischung

der Flüssigkeiten in der Regel stattfindende Contraction mit einer Entwicklung von Wärme verbunden zu sein, die oft ziemlich bedeutend ist.

Ebenso sind die die Lösung begleitenden Aenderungen des Aggregatzustandes mit oft grossen Wärmewirkungen verbunden.

Wie beim Schmelzen eines starren Körpers Wärme aufgenommen und »latent« wird, so auch beim Uebergange desselben in eine Lösung. Diese Wirkung ist besonders dann bedeutend, wenn beide in die Lösung übergehenden Stoffe vorher fest waren. So kann man durch Mischung von Kochsalz und Eis in passendem Verhältnis eine Abkühlung der Masse um mehr als 20° C. erzeugen. Die hiebei verschwindende, latent werdende Wärme dient zur Erzeugung des tropfbar flüssigen Zustandes der vorher starren Körper. Manche Stoffe verbinden sich zunächst chemisch mit einem Theile der als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeit und lösen sich erst dann in derselben auf. So giebt z. B. wasserfreies Chlorcalcium, $CaCl_2$, mit Wasser zunächst unter Erwärmung die krystallisirbare Verbindung $CaCl_2, 6H_2O$, welche sich dann unter bedeutender Abkühlung auflöst. Zur Erzeugung von Kälte muss man daher nicht die wasserfreie, sondern die wasserhaltige Verbindung anwenden.

Durch Aenderung des Wärmegrades werden die Grenzen der Löslichkeit verschoben, und zwar in den meisten Fällen so, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit zunimmt. Doch giebt es auch Ausnahmen von dieser Regel, namentlich unter den Mischungen von Flüssigkeiten. So ist z. B. Aether in Wasser in der Wärme weniger löslich als in der Kälte, so dass eine kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübt durch Ausscheidung von Aethertröpfchen.

Bei Anilin und Wasser steigt dagegen nach Alexejeff die Löslichkeit jedes der Stoffe im anderen. Bei niederer Temperatur kann man nur Gemische herstellen, welche nur wenig Wasser, und solche, welche sehr wenig Anilin enthalten. Mit steigender Temperatur wächst die beiderseitige Löslichkeit, so dass bei 167° C. Mischungen beider Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse möglich sind.

Bei starren Körpern findet nur in vereinzelten Fällen eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur statt, und zwar nur dann, wenn die gelösten Stoffe eine Aenderung ihrer chemischen Zusammensetzung erfahren, z. B. gebundenes Krystallwasser verlieren oder dgl. m. In der Regel steigt die Löslichkeit mit steigender Temperatur, manchmal nur wenig, meist aber sehr bedeutend.

Aus dieser Zunahme der Löslichkeit folgt, dass umgekehrt eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung bei der Abkühlung einen Theil der gelösten Substanz wieder abgeben muss; dies geschieht in der That und zwar unter Entwickelung der latenten

Wärme, welche bei der Verflüssigung aufgenommen wurde. In dieser Abscheidung aus heissgesättigter Lösung besitzen wir ein vorzügliches Mittel zur Reinigung vieler Stoffe; denn wenn die Lösung nur an dem einen Stoffe und nicht an den ihn verunreinigenden gesättigt ist, so scheidet sich nur ersterer ab, vorausgesetzt, dass nicht besondre Umstände auch die Abscheidung der anderen veranlassen.

§ 77. **Krystallisation, Uebersättigung.** Es kann aber eine heiss gesättigte Lösung unter geeigneten Bedingungen auch die überschüssig gelöste Substanz bei der Abkühlung behalten, wenn sie vor äusseren Einwirkungen möglichst geschützt wird, ebenso wie eine geschmolzene Substanz, vorsichtig unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt, flüssig bleiben kann (§ 65). Eine solche Lösung wird als eine »übersättigte« bezeichnet, analog den »überschmolzenen« einfachen Substanzen. Dieser Zustand der Uebersättigung oder Ueberschmelzung beruht ohne Zweifel darauf, dass zur Bildung der festen Aggregate, insbesondere der Krystalle, ein gewisser Anstoss erforderlich ist, ohne den sie nicht erfolgt. Dieser Anstoss kann durch eine beliebige mechanische Erschütterung, durch die Berührung mit irgend einem Körper gegeben werden; am sichersten aber wirkt ein auch noch so winziger Krystall des abzuscheidenden oder eines ihm isomorphen Stoffes. Der Krystall wirkt orientirend auf die ihn berührenden Theilchen, so dass diese sich ihm auflagern und ihn wachsen machen. Im Laboratorium erhält man nicht selten Lösungen, welche nur auf diese Weise zur Krystallisation zu bringen sind. Der eingebrachte Krystall bringt in der Regel nur die ihm gleiche Substanz zur Abscheidung, so dass die Lösung für eine andre sogar übersättigt bleiben kann; doch gilt dies nicht, wenn die gelösten Stoffe einander isomorph sind, in welchem Falle vielmehr mit dem in übersättigter Lösung vorhandenen auch die ihm isomorphen Stoffe auskrystallisiren, auch wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind. Isomorphe Substanzen kann man daher durch Umkrystallisiren nicht trennen.

Sinkt die Temperatur einer Lösung unter den Gefrier- oder Schmelzpunkt auch des flüssigen Theiles, z. B. des Wassers, so treten die Erscheinungen ein, welche oben (§ 75) als charakteristisch für die flüssigen Mischungen aus lauter festen Bestandtheilen besprochen wurden. Zu der oberen Grenze der Löslichkeit tritt jetzt auch eine untere, so dass keiner der Bestandtheile unter ein gewisses Minimum sinken darf, wenn nicht der andere erstarren soll.

Je weiter die Temperatur sinkt, desto mehr nähern sich die beiden Grenzen und fallen schliesslich zusammen, so dass bei der niedrigsten Temperatur nur noch eine einzige Mischung im flüssigen Zustande bestehen kann. Eine concentrirte wässrige

Kochsalzlösung lässt beim Abkühlen Salz ausfallen; aus einer verdünnten krystallisirt dagegen unter dem Gefrierpunkte Eis aus. Je weiter die Temperatur sinkt, desto näher kommen sich beide Lösungen in ihrer Zusammensetzung, bis sie bei etwa — 22° C. beide einen Theil Salz auf drei Theile Wasser enthalten, also identisch werden.

Bei weiterer Abkühlung erstarren sie völlig; eine flüssige Mischung aus Eis und Salz kann unterhalb dieser Temperatur nicht mehr bestehen.

§ 78. **Beziehungen zwischen dem Gefrierpunkte der Lösungen und dem Molekulargewichte ihrer Bestandtheile.** Rüdorff und de Coppet haben gefunden, dass der Gefrierpunkt wässriger nicht zu concentrirter Lösungen von Salzen dem Salzgehalte proportial sinkt. In 100 Th. Wasser gelöst erniedrigt 1 Th. Kochsalz den Gefrierpunkt desselben von 0° auf — 0°,6 C., 2 Th. auf — 1°,2, 4 Th. auf — 2°,4, 6 Th. auf — 3°,6 u. s. w. für jeden weiter zugefügten Theil um weitere 0°,6 C. bis zu einem Gehalt der Lösung von 14 Th. Salz auf 100 Th. Wasser, welche bei — 8°,4 gefriert.

Unterhalb dieser Temperatur scheint bei oberflächlicher Betrachtung die Proportionalität aufzuhören. Eine nähere Untersuchung hat aber ergeben, dass sie auch bei dieser Temperatur noch fortbesteht, jedoch nicht für wasserfreies Salz, sondern für das bei dieser niederen Temperatur mit Wasser krystallisirende Salz $NaCl + 2H_2O$.

Wir dürfen daher annehmen, dass unterhalb — 8 bis 9° C. dieses und nicht das wasserfreie Salz in der Lösung enthalten ist.

Bei anderen, auch bei höherer Temperatur mit Wasser krystallisirenden Salzen zeigt sich schon von 0° an die Erniedrigung des Gefrierpunktes proportional dem Gehalte der Lösung an wasserhaltigem Salz, z. B. für Jodnatrium proportional dem Gehalte an $NaJ + 4\,H_2O$ auf 100 Th. Wasser. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist demnach ein vortreffliches Mittel zur Entscheidung der Frage, ob ein bestimmtes Salz bei der Auflösung in Wasser sein mit ihm verbundenes Krystallwasser beibehält oder verliert. Man hat nur nöthig, den Gefrierpunkt einiger verschieden concentrirter Lösungen desselben zu bestimmen und zu ermitteln, ob dessen Erniedrigung dem Gehalte der Lösung an wasserhaltigem oder an wasserfreiem Salze proportional sinkt.

Die Annahme, dass ein Salz auch in der Lösung mit Krystallwasser verbunden bleibe, könnte angezweifelt werden, findet aber für manche Stoffe ihre Bestätigung durch andre Beobachtungen, namentlich durch die Farbe der Lösung, wenn das wasserhaltige Salz anders gefärbt ist als das wasserfreie. So ist z. B. wasserfreies Kupfersulfat, $CuSO_4$, farblos, der wasserhaltige Kupfervitriol, $CuSO_4, 5\,H_2O$, aber ist blau und ebenso die Lösung,

in der also das wasserhaltige und nicht das wasserfreie Salz vorhanden ist, wie es auch die Gefrierpunktsmethode ergiebt.

Berechnet man die Gefrierpunktserniedrigung nicht für einen Gewichtstheil, sondern für die durch die stoechiometrische Formel dargestellte Quantität Q, so erhält man für analog zusammengesetzte Stoffe nahezu gleiche Werthe. Wird die Quantität Q in 1000 Th. Wasser gelöst, so ergeben z. B. nachstehend aufgeführte Salze die unter E·Q angegebenen Gefrierpunkte, wo E die durch einen Gewichtstheil Salz erzeugte Erniedrigung bezeichnet:

	Q	E	E.Q
Chlornatrium . . .	$NaCl$ = 58,4	0°,0600	—3°,50
Chlorkalium	KCl = 74,4	0,0446	—3,32
Chlorammonium . .	NH_4Cl = 53,4	0,0653	—3,48
Bromnatrium . . .	$NaBr$, $4 H_2O$ = 174,6	0,0189	—3,30
Bromkalium	KBr = 118,8	0,0292	—3,47
Jodnatrium	NaJ, $4 H_2O$ = 221,4	0,0152	—3,35
Jodkalium	KJ = 165,6	0,0212	—3,51

Angesichts dieser Regelmässigkeiten kann nicht wohl ein Zweifel walten, dass zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Anzahl der in Lösung befindlichen Molekulargewichte eine nahe Beziehung besteht. Aber es ist nicht ersichtlich, ob die unter Q aufgeführten Quantitäten mit den Molekulargewichten identisch sind, oder etwa nur einen bestimmten Bruchtheil derselben ausmachen. Wenn aber die Grösse NaCl das wirkliche Molekulargewicht des Salzes darstellt, dann werden auch die übrigen unter Q aufgeführten Werthe mit den Molekulargewichten identisch sein.

Das gleiche gilt aber auch, wenn man alle Q doppelt oder gar dreifach so gross annimmt. Die Methode lässt also noch Zweifel übrig, die umsomehr ins Gewicht fallen, als andre Salze andre, und zwar meist kleinere Werthe für E · Q ergeben; z. B. die s. g. Vitriole:

	Q	E	E.Q
Bittersalz	$MgSO_4$, $7H_2O$ = 245,9	0,0072	1,77
Zinkvitriol.	$ZnSO_4$, $7H_2O$ = 286,7	0,0058	1,66
Nickelvitriol. . . .	$NiSO_4$, $7H_2O$ = 280,1	0,0055	1,54
Eisenvitriol	$FeSO_4$, $7H_2O$ = 277,4	0,0055	1,53
Kupfervitriol. . . .	$CuSO_4$, $7H_2O$ = 248,8	0,0065	1,62

Die Zahlen könnte man mit den vorigen durch Verdoppelung der Quantitäten Q in Einklang bringen. Indessen würde dies Mittel bei anderen Stoffen versagen.

Es hat aber F. M. Raoult die Entdeckung gemacht, dass organische Substanzen viel regelmässigere Zahlen liefern als die

anorganischen Salze. Diese Erkenntnis ist um so werthvoller, als man das Molekulargewicht vieler dieser Stoffe für den Dampfzustand (s. § 21) bestimmen kann. So ist z. B. die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche ein Gewichtstheil Aether in 100 Th. Wasser gelöst hervorbringt, E = 0°,23. Wird das aus der Dampfdichte hergeleitete Molekulargewicht dieses Stoffes, $C_4H_{10}O$ = 73,84, in 1000 Th. Wasser gelöst, so ist demnach die »molekulare Erniedrigung« E · Q = 0,023 · 73,84 = 1°,70, also nahe übereinstimmend mit den für die Vitriole gefundenen Zahlen. Aehnliche Werthe ergeben sich für viele andere organische Verbindungen, wie folgende Beispiele zeigen:

	Q	E.Q		Q	E.Q
Glycerin . . .	$C_3H_8O_3$	1°,71	Milchsäure . .	$C_3H_6O_3$	1°,92
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	1,80	Aepfelsäure .	$C_4H_6O_5$	1,87
Invertzucker .	$C_6H_{12}O_6$	1,93	Weinsäure . .	$C_4H_6O_6$	1,95
Milchzucker . .	$C_{12}H_{24}O_{12}$	1,81	Citronensäure	$C_6H_8O_7$	1,93
Rohrzucker . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,85	Harnstoff. . .	C_1H_4NO	1,72

Diese Entdeckung ist sehr wichtig, weil sie erlaubt auch für solche Stoffe, auf welche wegen mangelnder Flüchtigkeit Avogadro's Regel nicht anwendbar ist, die Molekulargewichte wenigstens nach relativem Maasse zu bestimmen.

So ist man z. B. lange zweifelhaft gewesen, ob man dem Milchzucker das gleiche oder das doppelte Molekulargewicht zuschreiben solle wie dem Trauben- und Fruchtzucker, deren Gemisch den Invertzucker bildet. Angesichts vorstehender Zahlen ist es nicht zweifelhaft, dass das Molekulargewicht des Milchzuckers nicht durch die Formel $C_6H_{12}O_6$ dargestellt werden kann, da dieser Quantität nur eine Erniedrigung von 0°,9 entsprechen würde.

Raoult hat weiter gefunden, dass die Lösungen in beliebigen anderen Flüssigkeiten statt des Wassers ganz ähnlichen Gesetzen folgen. Werden gleiche Gewichte, z. B. je 1 g, verschiedener Stoffe in gleichen Mengen, z. B. 100 oder 1000 g, eines und desselben Lösungsmittels aufgelöst, so sind die durch die verschiedenen Stoffe erzeugten Erniedrigungen des Gefrierpunktes sehr angenähert umgekehrt proportional den Molekulargewichten der gelösten Substanzen. Daraus folgt, dass das Produkt aus dieser Erniedrigung und dem zugehörigen Molekulargewichte für alle gelösten Stoffe nahezu denselben Werth hat. Diese als die »molekulare Erniedrigung« bezeichnete Grösse wird gewöhnlich so berechnet, dass die durch 1 Gew. Th. Substanz in 100 Gew. Th. Lösungsmittel erzeugte Erniedrigung mit dem Molekulargewichte multiplicirt wird. Das so erhaltene Produkt würde die Erniedrigung darstellen, welche durch das in 100 Gew. Th.

Lösungsmittel gelöste Molekulargewicht erzeugt werden würde, wenn die Raoult'sche Regel auch für so concentrirte Lösungen Geltung hätte. Da diese Regel aber nur für ziemlich verdünnte Lösungen gilt, so hat jenes Produkt nur für Stoffe mit sehr kleinem Molekulargewicht eine reale Bedeutung. Es erscheint daher zweckmässiger, als »molekulare Erniedrigung« lieber diejenige zu bezeichnen, welche durch ein in 1000 Gew. Th. gelöstes Molekulargewicht hervorgebracht wird, d. i. ein Zehntel jenes Produktes, welche Grösse in den meisten Fällen noch wirklich beobachtet werden kann.

Die molekulare Erniedrigung hängt wesentlich von der Natur des Lösungsmittels und nur in ganz geringem Grade von der des gelösten Stoffes ab. Sie ändert sich auch mit der Concentration der Lösung und zwar bei manchen Stoffen ziemlich stark. Es ist aber Regel, den für möglichst verdünnte Lösungen beobachteten oder auch den durch Extrapolation aus einer Reihe von Beobachtungen für eine unendliche Verdünnung berechneten Werth zu benutzen*). Ist dieser für ein bestimmtes Lösungsmittel aus den Gefrierpunkten der Lösungen verschiedener Stoffe von bekanntem Molekulargewicht hergeleitet worden, so kann man ihn auch zur Bestimmung unbekannter Molekulargewichte benutzen. Wird durch Lösung von p Gew. Th. des zu untersuchenden Stoffes in P Gew. Th. Lösungsmittel der Gefrierpunkt des letzteren um e Grade erniedrigt, so ergiebt sich die durch 1 Th. in 1000 Th. erzeugte Erniedrigung E aus der Proportion:

$$e : E = p/P : 1/1000; \quad E = e \cdot \frac{P}{1000 \cdot p} \cdot$$

Ist nun A die ein für alle mal bestimmte molekulare Erniedrigung des benutzten Lösungsmittels, so haben wir nach Raoult's Regel:

$$m \cdot E = A; \quad m = \frac{A}{E} = \frac{e \cdot P}{1000 \cdot A \cdot p},$$

erhalten also das gesuchte Molekulargewicht m durch Division der durch 1 Th. in 1000 Th. erzeugten Erniedrigung E in die Constante A. Die so gefundene Zahl ist aber noch stoechiometrisch zu berichtigen (s. § 24).

Die Constante A steht mit dem Molekulargewichte M des Lösungsmittels in gesetzmässiger Beziehung. Die aus seinen

*) Manche Beobachter haben statt der durch 1 Gew. Th. Substanz in 100 Th. Lösungsmittel erzeugten die an einer einprocentigen Lösung (also 1 Th. auf 99 Th.) beobachtete Erniedrigung in Rechnung gestellt, welche von jener etwas verschieden ist, aber bei der Umrechnung auf unendlich grosse Verdünnung mit ihr zusammenfällt.

ersten Versuchen abgeleitete Vermuthung Raoult's, dass beide Grössen einander umgekehrt proportional sein möchten, hat sich nicht bestätigt. Dagegen kam van't Hoff durch theoretische Betrachtungen zu der Ansicht, dass die molekulare Erniedrigung der latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels umgekehrt und dem Quadrate der absoluten Temperatur seines Schmelzpunktes geradezu proportional sein müsse. Die von ihm aufgestellte Gleichung*):

$$A = 0{,}002 \cdot \frac{T^2}{W},$$

wo T den in absoluter, d. i. von — 273° C. ab gezählter Temperatur ausgedrückten Schmelzpunkt und W die latente Schmelzwärme bedeutet, wurde von Eykmann einer experimentellen Prüfung unterzogen und für eine grössere Reihe von Lösungsmitteln bestätigt gefunden. Aus der van't Hoff'schen Gleichung kann man daher, wenn T und eine der beiden Grössen A oder W bekannt ist, die andre mit ziemlich grosser Annäherung richtig berechnen, wie die in nachstehender Tafel zusammengestellten Beispiele zeigen. Die berechneten Werthe von W sind aus den beobachteten von A, und umgekehrt die berechneten von A aus den beobachteten von W hergeleitet. Ausser dem absoluten Schmelzpunkte T ist unter M auch noch das Molekulargewicht des Lösungsmittels in abgerundeten Zahlen angegeben.

Lösungsmittel	M	T	W		A	
			beob.	ber.	beob.	ber.
Wasser	18	273°	79c	80c	1,85	1,89
Ameisensäure .	46	282	55,6	56,5	2,77	2,84
Essigsäure . .	60	290	43,2	43	3,86	3,88
Benzol	78	278	29,1	29,4	5,00	5,30
Urethan . . .	89	321	40,8	41	5,14	4,96
Phenol	94	313	25	26	7,4	7,7
p-Toluidin . .	107	312	39	38,6	5,1	4,9
Nitrobenzol . .	123	278	22,3	21,6	7,07	6,95
Naphtalin . . .	128	353	35,5	35,7	6,90	6,94
Thymol	150	323	27,5	27,9	8,32	7,39
Diphenyl . . .	154	344	28,5	29,4	8,35	7,94
Azobenzol . . .	182	340	29	29,4	8,35	7,76
Aethylenbromid	188	283	12,9	13,2	11,8	11,9
Laurinsäure . .	200	316	43,7	44,9	4,4	4,5
Palmitinsäure .	256	323	50	50,4	4,4	4,4

Man sieht, dass zwar meistens der Werth von A mit wachsendem Molekulargewichte zunimmt, jedoch durchaus nicht

*) Bei der üblichen Berechnung auf nur 100 Th. Lösungsmittel wird die Gleichung natürlich

$$A = 0{,}02 \frac{T^2}{W}.$$

immer. Dagegen zeigt sich eine gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach van't Hoff's Formel berechneten Werthen von A und W. Es sind sogar einige der Werthe von W zuerst theoretisch berechnet und erst nachträglich durch Beobachtungen von O. Pettersson als richtig bestätigt worden.

§ 79. **Ausnahmen von Raoult's Regel.** Die von Raoult aufgestellte Regel ist auf viele Stoffe, besonders in wässriger Lösung, nicht ohne weiteres anwendbar. Namentlich bilden viele Säuren und Salze Ausnahmen, indem die kleinste noch durch eine Formel darstellbare stoechiometrische Quantität derselben den Gefrierpunkt des Wassers sehr viel weiter, manchmal fast doppelt so weit erniedrigt als das Molekulargewicht irgend einer organischen indifferenten Substanz. Nach obigen Tafeln gefriert z. B. ein Liter Wasser mit $NaCl = 58,37$ g Kochsalz erst bei $-3,5°$ C., mit $C_{12}H_{22}O_{11} = 341,2$ g Rohrzucker dagegen schon bei $-1,85°$ C. Das Kochsalz wirkt also so, als bildete die durch die Formel NaCl dargestellte Quantität nicht eine, sondern beinahe zwei Molekeln. Zur Erklärung ist in der That von S. Arrhenius angenommen worden, dass der grösste Theil des Salzes zu Na und Cl zerfallen in der Lösung vorhanden sei, wie es früher von Clausius zur Erklärung der Elektrolyse für einen kleinen Theil desselben schon angenommen worden war. (Vgl. § 12 und unten § 99.)

So wenig Wahrscheinlichkeit auch diese Hypothese auf den ersten Blick zu haben scheint, so lassen sich doch gewichtige Gründe für dieselbe anführen.

§ 80. **Diffusion.** Ist die Zusammensetzung einer Lösung an verschiedenen Stellen verschieden, so findet von selbst, auch wenn die Temperatur überall gleich ist, und ohne irgend welches äussere Zuthuen eine Ausgleichung statt, indem alle Bestandtheile der Lösung sich durch den ganzen Raum gleichförmig verbreiten.

Die Bewegung, durch welche dieser Ausgleich geschieht, wird nach Th. Graham als »Diffusion« bezeichnet. Sie erfolgt im ganzen ziemlich langsam, so dass die sich mischenden Stoffe zum Durchlaufen eines nur wenige Decimeter langen Weges oft Wochen und Monate gebrauchen. Da diese Mischung von selbst eintritt, so muss sie eine Folge der den Theilchen im flüssigen Zustande schon mitgetheilten Bewegungen sein, welche auch in ganz homogenen und in gleichförmig gemischten Flüssigkeiten stattfinden.

Der Unterschied dieser von den nicht gleichförmig gemischten besteht nur darin, dass in jenen an jeder Stelle nach einer Richtung sich so viele Theilchen bewegen, wie nach der entgegengesetzten, während bei ungleichförmiger Mischung selbstverständlich von der Seite, auf welcher sich mehr Theilchen im gleichen

Raume befinden, auch dem Ueberschusse entsprechend mehr kommen werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur und damit die Geschwindigkeit der Theilchen beiderseits gleich ist. Der Ausgleich der Concentration wird also um so lebhafter erfolgen, je grösser der Unterschied im Gehalte der sich berührenden Schichten der Flüssigkeit ist.

Aus der meist ziemlich bedeutenden Wärmemenge, welche beim Uebergange aus dem festen in den tropfbaren Zustand latent zu werden pflegt, kann man schliessen, dass die den Theilchen dabei mitgetheilten Bewegungen sehr lebhaft sind. Wenn dieselben trotzdem nur sehr langsam von einer Stelle zur anderen gelangen, so kann dies nur daher rühren, dass sie sich gegenseitig hindern und jedes einzelne in Folge dessen nur sehr schwierig und langsam durch das Gedränge der anderen sich durchzuwinden vermag.

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Stoff diffundirt, hängt sowohl von seiner eigenen wie von der Natur des Lösungsmittels und ausserdem von der Temperatur ab. Sie ist namentlich in wässrigen Lösungen erforscht worden. Man könnte nun versucht sein zu glauben, dass die kleineren und leichteren Theilchen schneller diffundiren würden als die grösseren und schwereren. Dies ist häufig auch der Fall, aber durchaus nicht immer, und namentlich nicht, wenn man nahe verwandte Stoffe mit einander vergleicht. Diese Vergleichung stellt man zweckmässig so an, dass man von jedem der Stoffe die gleiche Anzahl von Molekulargewichten in einem bestimmten Volumen des Lösungsmittels auflöst, z. B. die durch die Formeln $KCl = 74,4$, $NaCl = 58,37$, $LiCl = 42,38$ etc. dargestellten, nach Grammen abgewogenen Mengen in einem Liter Wasser, diese Lösungen mit reinem Wasser in Berührung bringt und die Quantitäten bestimmt, welche in gleichen Zeiten und unter sonst ganz gleichen Umständen in dieses übertreten. In so von J. H. Long angestellten Versuchen diffundirte gleichzeitig z. B. die unter d angegebene Anzahl von Molekulargewichten:

	d		d
$KCl = 74,4$	803	$KNO_3 = 100,9$	607
$NaCl = 58,4$	600	$NaNO_3 = 84,9$	524
$LiCl = 42,4$	541	$LiNO_3 = 68,9$	512
$KBr = 118,8$	823	$KJ = 165,6$	823
$NaBr = 102,8$	509	$NaJ = 149,5$	672

Man sieht aus diesen Beispielen, dass die Kaliumsalze trotz ihres grösseren Molekulargewichtes viel schneller diffundiren als die entsprechenden Natriumverbindungen, und diese schneller als die des Lithiums. Solche Beispiele, deren sich noch viele anführen liessen, zeigen, dass häufig grössere Molekeln schneller

diffundiren als kleinere; doch ergiebt sich andererseits, dass Stoffe mit sehr grossen Molekulargewichten, besonders complicirte organische Verbindungen ausserordentlich langsam diffundiren; verhältnismässig schnell aber die im vorigen § erwähnten Stoffe, welche nach der von Arrhenius aufgestellten Hypothese als in der Lösung zum grossen Theile zerfallen angesehen werden.

§ 81. **Osmose und Dialyse.** Werden zwei der Diffusion gegen einander fähige Flüssigkeiten nicht in unmittelbare Berührung gebracht, sondern durch eine Scheidewand getrennt, welche für einen oder einige der Bestandtheile durchlässig ist, für andere nicht, oder doch nur in geringerem Grade, so treten eigenthümliche Erscheinungen ein, welche Dutrochet mit dem Namen der »Osmose« (von ὠσμός, Antrieb) belegt hat, weil die Flüssigkeit, für welche die Wand durchlässig ist, so durch dieselbe hindurch getrieben wird, dass eine oft sehr bedeutende Ungleichheit des Druckes auf beiden Seiten der Wand entsteht. Als Scheidewand dienen bei diesem Vorgang am besten quellungsfähige Körper (vgl. § 74) wie thierische oder pflanzliche Membranen, Pergamentpapier, gallertartige Niederschläge wie Ferrocyankupfer, Gerbsäureleim, auch Kautschuk und andere Körper, jedoch auch einige solche Stoffe, welche ohne zu quellen durchlässig sind. Was diese Wände durchlassen und was nicht, hängt von ihrer eigenen und der Natur der Flüssigkeit ab. Pflanzen- und Thierhäute so wie viele aus wässriger Lösung abgeschiedene Membranen sind für Wasser durchlässig, für manche in demselben lösliche Stoffe aber gar nicht oder nur wenig; Kautschuk lässt kein Wasser, wohl aber viele organische Verbindungen durch.

Das auffälligste an der Erscheinung der Osmose ist die Wahrnehmung, dass der Theil der Flüssigkeit, für welchen die Wand durchlässig ist, sich durch dieselbe hindurch bewegt selbst einem jenseits herrschenden grösseren Drucke entgegen. Wird z. B. eine wässrige Salzlösung von reinem Wasser durch eine nur oder vorzugsweise für letzteres durchlässige Membran getrennt, so dringt, wie schon 1748 Nollet, später Fischer, Magnus, Dutrochet u. A. beobachteten, Wasser durch die Membran zum Salze, so dass auf Seite des letzteren eine Steigerung des Druckes entsteht. Das Wasser bewegt sich also gegen den Druck, den es durch seine Strömung selbst erzeugt. Sobald aber der Druck eine gewisse Grösse erreicht hat, hört seine Zunahme auf. W. Pfeffer hat diesen Maximaldruck, den »osmotischen Druck«, für verschiedene Stoffe gemessen und denselben sehr gross und für manche Stoffe der Concentration der Lösung proportional befunden. Man war früher geneigt anzunehmen, dass er durch eine Anziehung des Salzes oder sonstigen gelösten Körpers auf das Wasser erzeugt werde. Diese

Annahme hat aber an Wahrscheinlichkeit verloren, seit de Vries die merkwürdige Beobachtung machte, dass innerhalb ziemlich grosser Gruppen von Materien dieser Druck für die Lösungen zweier verschiedener Stoffe allemal dann ungefähr gleich ist, wenn die beiden Lösungen in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Molekeln des gelösten Stoffes enthalten. De Vries hat den osmotischen Druck nicht unmittelbar gemessen, sondern diejenigen Concentrationen der Lösungen verschiedener Stoffe aufgesucht, welche an gewisse Pflanzenzellen durch deren Membran hindurch ebenso viel Wasser abgeben, wie sie von ihnen erhalten. Diese Lösungen bezeichnet er als »isotonisch« (von ἴσος, gleich, und τόνος, Spannung). Es ergab sich, dass alle von de Vries untersuchten Lösungen organischer Substanzen, um isotonisch zu sein, in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Molekulargewichten enthalten mussten, während die Lösungen anorganischer Salze schon bei geringerer Concentration mit jenen isotonisch sich erwiesen. Da demnach viele verschiedene Substanzen osmotisch gleichartig wirken, also der Vorgang von ihrer stofflichen Beschaffenheit ziemlich unabhängig ist, so dürfte er wohl nicht von einer von ihnen auf das Wasser ausgeübten Anziehung herrühren, welche wahrscheinlich für sehr verschiedene Materien nicht den gleichen Werth haben würde.

Wir bedürfen aber auch der Annahme einer solchen Anziehung zur Erklärung des Vorganges nicht. Befinden sich auf der einen Seite der Wand nur Wassertheilchen, auf der anderen aber ausser diesen auch noch die Theilchen eines anderen Stoffes, z. B. Zucker, für welchen die Wand nicht durchlässig ist, so werden auf letzterer Seite um so weniger Wassertheilchen auf die Wand treffen, je weniger ihrer, also je mehr Zuckertheilchen in der Raumeinheit vorhanden sind. Je weniger aber auftreffen, desto weniger werden auch eintreten und durchgehen. Es kommt hinzu, dass in reinem Wasser die Membran stärker aufquillt als in der Salz- oder Zuckerlösung und auch aus diesem Grunde auf der Seite des Wassers mehr von diesem eindringen lässt. Die Folge ist, dass von der Zuckerlösung weniger Wassertheilchen nach der Seite des reinen Wassers gehen, wie von dieser zu jener, die Wassermenge also auf der Seite des Zuckers zunimmt. Kann nun das durchgehende Wasser irgendwo abfliessen, so dauert der Vorgang an, so lange die Ungleichheit der Concentration auf beiden Seiten der Wand bestehen bleibt. Befindet sich aber die Lösung in einem geschlossenen Raume, so wird in diesem durch den Eintritt des Wassers der Druck gesteigert. In dem Maasse, wie dieser zunimmt, vermindert sich die in bestimmter Zeit übertretende Wassermenge, und schliesslich hört, wenn der Druck ein gewisses Maximum erreicht hat, die Zunahme ganz auf. Dies rührt daher, dass durch den entstandenen Druck die Wassertheilchen stärker an die

Wand und durch dieselbe hindurch gepresst werden, und dadurch Gleichheit der von beiden Seiten eintretenden Menge hergestellt wird.

Erhöht man künstlich den Druck über dieses Maximum, so geht so lange mehr Wasser hinaus als hinein, bis jenes wieder hergestellt ist.

Dieser »osmotische Druck« ist, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, von der Beschaffenheit der Wand abhängig und besonders von ihrer stofflichen Natur; vielleicht auch von ihrer Dicke, da durch die eine Wand leichter, durch eine andere schwieriger das Wasser hindurch zu pressen ist. Bringt man aber hinter eine und dieselbe Wand nach einander Lösungen verschiedener Stoffe, so wird der osmotische Druck allemal dann ungefähr gleich, wenn die Lösungen eine gleiche Anzahl von Molekeln der Stoffe, für welche die Wand undurchlässig ist, enthalten. Trennt man zwei solcher Lösungen durch eine nur für das Lösungsmittel durchgängige Wand, so findet keine Druckänderung statt. Enthält dagegen die eine Lösung mehr Molekeln im gleichen Raume als die andere, so steigt in ihr der Druck. Man kann daher den osmotischen Druck, ebenso wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes zu einer Vergleichung und Bestimmung der Molekulargewichte benutzen. Doch ist diese Methode weniger bequem als jene und leidet auch an dem Mangel, dass die Wände in der Regel für die gelösten Stoffe nicht absolut undurchlässig sind.

Auch für diese Methode bilden die Säuren und Salze ähnliche Ausnahmen wie die in § 79 besprochenen. Für Membranen aus Ferrocyankupfer und indifferente Stoffe, namentlich Zucker, in wässriger Lösung hat sich, wie van't Hoff aus Pfeffer's Beobachtungen berechnete, der osmotische Druck gerade so gross ergeben wie der eines Gases, das in der Volumeinheit ebenso viele Molekeln enthält, wie sich in einem gleichen Volumen der Lösung Zuckertheilchen befinden. Man darf aber daraus nicht etwa folgern, dass hier der Zucker in einem gasähnlichen Zustande diesen Druck ausübe; denn der osmotische Druck entsteht erst durch Eindringen von Wasser, und es wäre willkürlich, von dem einen Bestandtheile eines flüssigen Gemisches (dem Wasser) ganz abzusehen, um den anderen (den Zucker) wie ein Gas im leeren Raume betrachten zu können. Beide Stoffe sind hier tropfbar flüssig.

§ 82. **Verdunsten und Sieden.** Wird eine Flüssigkeit in einen Raum gebracht, welchen sie nicht ganz erfüllt, so geht in der Regel ein Theil ihrer Masse in den leeren Theil des Raumes als Dampf über. Dieser Vorgang der Dampfbildung wird als »Verdunstung« bezeichnet, wenn er nur von der

Oberfläche der Flüssigkeit aus erfolgt, dagegen als »Sieden« oder »Kochen«, wenn auch aus dem Inneren der Flüssigkeit sich Dampf in Blasen entwickelt. In welcher von beiden Formen die Dampfbildung erfolgt, hängt von den äusseren Umständen ab, unter denen die Flüssigkeit sich befindet, besonders von dem auf ihr lastenden Drucke und von der Temperatur. Verdunstung kann auch von der Oberfläche starrer Körper aus erfolgen.

Ist der über der Flüssigkeit befindliche Raum ganz leer, so erfolgt die Verdampfung meist sehr schnell, ist er mit Luft oder einem anderen Gase gefüllt, so geschieht sie erheblich langsamer. Die Masse des Dampfes nimmt aber nur so lange zu, bis er ein von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängiges Maximum der Dichte erreicht hat, also bis jede Raumeinheit ein bestimmtes Gewicht Dampf enthält. Dieses ist das gleiche, mag der Raum mit einer Luftart erfüllt sein oder nicht. Der Dampf sucht sich auszudehnen und übt in Folge dessen einen Druck auf die Wände des Gefässes aus, der, bei gleichbleibender Temperatur, seiner Dichtigkeit nahezu, aber nicht ganz genau proportional ist. Dem Maximum der Dichte entspricht ein Maximum des Druckes, das als die »Spannkraft« oder »Tension des gesättigten Dampfes« bezeichnet wird. Dieses Maximum wird immer erreicht, wenn eine genügende Menge Flüssigkeit vorhanden ist. Ist ausser dem Dampfe noch ein Gas in dem Raume, so üben beide ihren Druck aus, so dass ein der Summe beider gleicher Gesammtdruck entsteht; die Componenten desselben werden als »partiarer Druck« oder »Einzeldruck« bezeichnet.

Wird ein mit gesättigtem Dampfe erfüllter Raum verkleinert, der Dampf also zusammengedrückt, so ändert sich weder Druck noch Dichte, sondern ein Theil des Dampfes wird wieder in Flüssigkeit verwandelt und schlägt sich nieder. Umgekehrt bildet sich bei Vergrösserung des Raumes so viel neuer Dampf, bis das Maximum der Dichte und der Spannung wieder hergestellt ist. Aus der Unmöglichkeit, dieses Maximum zu überschreiten, darf man aber nicht folgern, dass mit demselben die Verdampfung aufhöre; sie dauert vielmehr fort, aber es schlägt sich ebensoviel Dampf wieder nieder, wie sich bildet. Der Zustand der Sättigung des Raumes mit Dampf ist also kein Zustand der Ruhe, kein statisches, sondern ein dynamisches Gleichgewicht, ein stationär gewordener Bewegungszustand.

Die maximale Spannung des Dampfes einer Substanz hängt von ihrer stofflichen Natur und ausserdem nur von der Temperatur ab. Bei niedriger Temperatur ist sie oft unmessbar gering; bei höheren Wärmegraden wird sie bedeutender; doch vertragen manche Stoffe die dazu erforderliche Temperatursteigerung nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, so dass für viele

Flüssigkeiten nicht sicher ermittelt ist, ob sie sich überhaupt in Dampf verwandeln lassen.

Wird die Dampfspannung so gross oder ein wenig grösser als der Druck, welcher auf der Flüssigkeit lastet, so findet die Dampfbildung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren der Flüssigkeit statt, und die Flüssigkeit siedet. Die Bildung der Dampfblasen im Inneren erfolgt jedoch nicht unbedingt, sobald Temperatur und Spannung den erforderlichen Grad erreicht haben, ebenso wie die Krystallausscheidung aus Lösungen nicht unbedingt sogleich mit der Sättigung eintritt. Man bezeichnet eine über ihre Siedetemperatur erwärmte Flüssigkeit als »überhitzt«. Ihr Zustand ist dem einer übersättigten Lösung ganz analog. Erfolgt in ihr die Dampfbildung, so ist sie ebenso massenhaft wie die Krystallbildung aus übersättigter Lösung: sie kann daher zu sehr heftigen Explosionen Veranlassung geben. Den Anstoss zur Dampfbildung können mancherlei äussere Einwirkungen liefern, wie z. B. Erschütterungen; besonders leicht aber wirkt die Berührung mit festen Körpern, welche auf ihrer Oberfläche mit einer wenn auch noch so dünnen Luft- oder Gasschicht überzogen sind oder durch Umsetzung mit der Flüssigkeit ein Gas zu erzeugen vermögen. In diese Luftschicht hinein erfolgt die erste Dampfbildung und erweitert dieselbe rasch zu einer grösseren Blase, in die hinein dann von allen Seiten sich mehr Dampf entwickelt. In dieser Weise wirken besonders kräftig solche Stoffe, welche viel Luft auf ihrer Oberfläche verdichten, wie z. B. Platin, oder welche, wie poröser gebrannter Thon, Kohle u. s. w. Luft in Hohlräumen enthalten. Doch wirkt im gleichen Sinne auch die Wand der Gefässe, besonders derer aus Glas oder Porzellan, die eine dünne Luftschicht hartnäckig festhalten. Wird dieselbe durch vorgängiges starkes Erhitzen der Gefässe oder durch andauerndes Sieden der Flüssigeit in denselben entfernt, so tritt das gefährliche stossweise Sieden ein, das durch eingelegten Platindraht, Sand oder Thonstückchen vermieden wird.

Die Art der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur ist für alle flüchtigen Stoffe insofern ungefähr die gleiche, als mit steigender Temperatur die Spannung erst sehr langsam, dann schneller und schneller und zuletzt ganz ausserordentlich rasch zunimmt. Eine graphische Darstellung derselben, in welcher die Temperatur als Abscisse, die Spannung als Ordinate aufgetragen wird, liefert eine gegen die Axe der Abscissen convexe, dieser anfangs fast parallel und später fast senkrecht gegen dieselbe verlaufende Curve, die indessen erst für verhältnissmässig wenige Stoffe genau bestimmt ist. Das allgemeine dieser Abhängigkeit zu Grunde liegende Gesetz ist noch nicht sicher ermittelt. Meistens hat man sich begnügt, nur die Siedpunkte der verschiedenen Stoffe, d. h. die Temperaturen festzustellen,

bei welchen sie unter dem Drucke einer Atmosphäre sieden. Da aber dieser Druck nach Zeit und Ort erheblich wechselt, so haben solche Bestimmungen nur geringen Werth, wenn nicht zugleich auch der Barometerstand gemessen wird. In Tübingen oder München z. B. sieden wegen der höheren Lage die meisten Stoffe um 1° bis 2° C. niedriger als in Berlin oder Königsberg.

§ 83. **Siedpunkte.** Die Vergleichung der unter gleichem Druck beobachteten Siedpunkte analog zusammengesetzter Stoffe hat zu der Erkenntnis einer sehr weitgehenden Regelmässigkeit in der Abhängigkeit der Siedpunkte von der stofflichen Natur geführt. Die bahnbrechenden Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von H. Kopp und z. Th. von H. Schroeder ausgeführt und später von vielen anderen Forschern ergänzt und weiter geführt worden. Sie erstrecken sich hauptsächlich auf organische Verbindungen, deren regelmässig veränderlicher Zusammensetzung regelmässige Aenderungen des Siedpunktes entsprechen.

In den zahlreichen bereits § 47 besprochenen Reihen organischer Verbindungen gleicher Atomverkettung, deren Glieder sich nur durch die Differenz $CH_2 = 13,97$ oder rund ungefähr 14 Einheiten unterscheiden, bilden die Siedpunkte derselben, wie die Molekulargewichte, arithmetische Reihen mit ungefähr gleichen Differenzen; doch sind letztere einander nicht ganz genau gleich wie die der Molekulargewichte.

Nachstehende Beispiele sind den Reihen der von den s. g. normalen Paraffinen (Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}) sich ableitenden Chloride, Bromide, Jodide, Alkohole und Säuren entnommen. Die Siedpunkte aller fünf Reihen steigen mit der Anzahl n der Kohlenstoffatome, doch in jeder in etwas anderer Weise.

n	Chlorid $C_nH_{2n+1}Cl$	Bromid $C_nH_{2n+1}Br$	Jodid $C_nH_{2n+1}J$	Alkohol $C_nH_{2n+1}OH$	Säure $C_nH_{2n}O_2$
1	−22°	+4°,5	40°	66°	100°
	35	34	32	12	19
2	+12,5	38,4	72	78,5	119
	34	33	30	19	21
3	46,4	71	102	97,4	140
	32	29	29	20	22
4	77,9	100	129,6	117	162
	27	29	26	20	23
5	106,6	129	155,4	137	185
	26	27	24	20	20
6	133	156	179,5	157	205
	26	23	22	19	19
7	159	179	201	176	224
	23	20	21	19	13
8	180	199	222	195	237(?)

Namentlich zeigen sich zwischen den sehr leicht flüchtigen Stoffen grössere Differenzen als zwischen den schwerer flüchtigen. Doch sind auch bei ungefähr gleicher Flüchtigkeit die Zunahmen derselben in der einen Familie grösser als in einer anderen. Dadurch entsteht z. B. das merkwürdige Verhalten, dass bei geringer Anzahl n der Kohlenstoffatome Jodid und Bromid des Radicales C_nH_{2n+1} leichter, bei grösserem n aber schwieriger flüchtig sind als die Hydroxylverbindung, der Alkohol, desselben Radicales. Auch die Chloride nähern sich mit wachsendem n den Alkoholen; während für n = 1 der Alkohol um 88° C. höher siedet, beträgt der Unterschied für n = 8 nur noch 15° C.

Aehnliche Siedpunktszunahmen mit steigendem Molekulargewichte finden sich, wie in den angeführten Reihen, in sehr vielen anderen. Sie zeigen sich auch, wie namentlich A. Winkelmann gezeigt hat, wenn man nicht bei dem Drucke einer Atmosphäre, sondern unter beliebigem anderen Drucke beobachtet; für kleineren Druck werden aber auch die Differenzen kleiner.

Die leidlich regelmässigen Abstände der Siedpunkte zeigen sich jedoch nur, wenn man Stoffe von völlig analoger Atomverkettung vergleicht. Selbst geringe Unterschiede in letzterer können erhebliche Abweichungen der Siedpunkte erzeugen. Man darf z. B. nicht die s. g. »normalen«, nur eine einzige unverzweigte Kette von Kohlenstoffatomen enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit den ihnen isomeren, verzweigte Ketten enthaltenden zusammenstellen; denn erstere sieden, wie schon § 50 erwähnt wurde, erheblich höher als diese. Da bei der Substitution irgend eines anderen Atomes oder Radicales für Wasserstoff die Flüchtigkeit in verschiedener Weise geändert wird, je nach der Stellung, welche das eintretende Atom oder Radical einnimmt, so darf man als vollkommen homolog nur solche Stoffe zusammenstellen, in welchen diese Stellung eine vollständig analoge ist. Aber gerade dieser weitgehende Einfluss, den die Art der Verkettung der Atome und ihre gegenseitige Stellung in der Verbindung auf den Siedpunkt ausübt, ist, nachdem er einmal erkannt worden, zu einem sehr wesentlichen Hülfsmittel zur Erforschung der Atomverkettung geworden, wofür die organische Chemie tausende von Beispielen aufzuweisen hat.

§ 84. Dampfspannung gemischter Flüssigkeiten. Befinden sich mehre Flüssigkeiten in demselben Raume, so giebt jede an den nicht erfüllten Theil desselben Dampf ab. Doch sind, wie Regnault gezeigt hat, hier drei verschiedene Fälle zu unterscheiden.

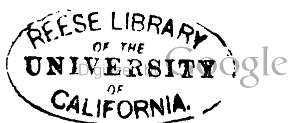
Mischen sich die Flüssigkeiten nicht, so giebt jede so viel Dampf ab, wie wenn sie allein vorhanden wäre, und der Gesammtdruck im Raume ist gleich der Summe

der partiaren Spannungen beider Dämpfe. Aus diesem Verhalten der Dämpfe folgt, dass zwei solche Flüssigkeiten zusammen niedriger sieden als jede von ihnen. Ueberschichtet man z. B. bei 151° C. siedendes Bromoform ($CHBr_3$) mit Wasser, so findet das Sieden an der Grenzfläche beider schon bei 93° C. statt, weil schon bei dieser Temperatur die Summe der Spannung des Wasserdampfes und des Bromoformdampfes den Druck der Atmosphäre zu überwinden vermag. Der Siedpunkt bleibt unverändert, so lange noch beide Flüssigkeiten in hinreichender Menge vorhanden sind. Aehnlich verhalten sich Schwefelkohlenstoff und Wasser, Jodaethyl und Wasser und viele andre Combinationen. Dies Verhalten kann zu grossen Fehlern bei Siedpunktsbestimmungen führen. So siedet z. B. Jodaethyl bei Gegenwart von etwas Wasser um etwa 10° zu niedrig.

Mischen sich die Flüssigkeiten in begrenztem Verhältnis, wie z. B. Aether und Wasser (s. § 75), so ist die Dampfspannung des Gemisches kleiner als die Summe beider einzelnen, und zwar ungefähr nur so gross wie die des flüchtigeren Theiles, also im erwähnten Beispiele die des Aethers. In diesen Fällen wird also der Siedpunkt der niedriger siedenden Flüssigkeit auch bei Gegenwart der anderen richtig gefunden. Ist erstere mit einem Theile der letzteren abdestillirt, so hört das Sieden auf und beginnt erst wieder, wenn der Siedpunkt der weniger flüchtigen Substanz erreicht ist.

Mischen sich die Flüssigkeiten in jedem Verhältnis, so vermindert jede die Spannung der anderen so sehr, dass die Spannung des Gemisches bedeutend geringer wird als die des flüchtigen Theiles, und zwischen die Einzelspannungen hinein fällt. Die Spannung variirt hier sehr erheblich mit der Quantität der Bestandtheile. Destillirt man ein solches Gemisch, so steigt der Siedpunkt allmählich, in dem Maasse, wie der flüchtigere Theil entweicht. Die Trennung durch Destillation ist in diesen Fällen viel schwieriger als in den vorerwähnten. Sie gelingt nur dadurch, dass man die Destillation wiederholt unterbricht (fractionirt) und den übergegangenen flüchtigeren Theil, so wie den Rückstand, jeden für sich wiederum destillir.

§ 85. **Beziehungen der Dichte und Spannung der Dämpfe zu den Molekulargewichten.** Untersucht man einen Dampf bei einem Drucke, welcher erheblich kleiner ist als das Maximum seiner Spannkraft bei der herrschenden Temperatur, so gilt für ihn die Avogadro'sche Regel (§ 17); d. h. in gleichen Räumen verschiedener Dämpfe befinden sich gleich viel Theilchen und zwar ebenso viele wie in den Gasen, vorausgesetzt, dass alle Gase und Dämpfe bei derselben Temperatur und demselben Drucke gemessen werden. Unter dieser Voraussetzung



sind die Dichtigkeiten proportional den Molekulargewichten und dienen daher zu deren Bestimmung, wie oben (§ 19—21) besprochen wurde.

Enthält ein und derselbe Raum Gase und Dämpfe oder mehre Dämpfe, welche weder chemische Wirkungen auf einander üben, noch auch sich im flüssigen Zustande mischen oder auflösen, so ist die Summe aller vorhandenen Molekeln dieselbe wie in einem einfachen, den Raum unter denselben äusseren Umständen erfüllenden Gase oder Dampfe, und zwar ist der Antheil jedes Gemengtheiles an dem im Raume herrschenden Gesammtdrucke proportional der vorhandenen Anzahl seiner Molekeln. Auf diesem Verhalten beruhen ebenfalls Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte.

Stoffe, deren Dämpfe nicht ohne Zersetzung zu erleiden so weit erhitzt werden können, dass sie der Avogadro'schen Regel folgen, mischt man mit indifferenten Gasen und bestimmt Gewicht, Druck und Temperatur des Gemisches. Bringt man von ersteren den bekannten oder nachträglich bestimmten Antheil des beigemischten Gases in Abzug, so erhält man Druck und Gewicht des Dampfes, aus denen Dichte und Molekulargewicht berechnet wird.

Nach Alex. Naumann destillirt man eine Flüssigkeit, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, mit einer anderen von bekanntem Molekulargewicht, mit der sie sich nicht mischt. In diesem Falle ist der Druck, den jeder Bestandtheil des Dampfgemisches ausübt, der Anzahl seiner im Dampfe vorhandenen Molekeln proportional. Die in den Dampf übergehende und so überdestillirende Menge ist aber um so grösser, je grösser die Anzahl und je grösser das Gewicht der Theilchen oder Molekeln ist. Ist nun P der Gesammtdruck, p und p_1 die »partiaren« Drucke, d. h. die Spannungen der beiden einzelnen Dämpfe, also:

$$p + p_1 = P,$$

ferner m und m_1 die Molekulargewichte und g und g_1 die gleichzeitig überdestillirenden Gewichte beider Stoffe, so verhalten sich:

$$g : g_1 = pm : p_1 m_1 .$$

Ist nun m_1 anderweit bekannt und wird die Spannung p_1 bei derselben Temperatur, bei welcher destillirt wird, für sich gemessen, so ergiebt sich:

$$p = P - p_1, \qquad m = \frac{p_1}{P - p_1} \cdot \frac{g}{g_1} \cdot m_1 .$$

Es destillirten z. B. 86,6 g Toluol mit 21,1 g Wasser bei 84,3° C. und $0{,}7544^m$ Druck über. Bei dieser Temperatur ist

die Spannung des Wasserdampfes für sich $0,4220^m$; sein Molekulargewicht ist: $H_2O = 17,96$. Folglich haben wir:

$$P = 0,7544^m, \quad p_1 = 0,4220^m, \quad p = P - p_1 = 0,3324^m$$

$$m = \frac{0,4220}{0,3324} \cdot \frac{86,6}{21,1} \cdot 17,96 = 94,5,$$

während sich das Molekulargewicht nach der Formel C_7H_8 zu 91,8 berechnet. Die Uebereinstimmung beider Zahlen ist genügend gross, um über die Grösse des Molekulargewichtes keinen Zweifel zu lassen. Die Methode ist in manchen Fällen brauchbar, wo andre versagen.

Nach Raoult kann aber die Dampfspannung auch dienen, um das Molekulargewicht im tropfbar flüssigen Zustande zu bestimmen. Wird in einer flüchtigen Flüssigkeit, z. B. Aether, eine verhältnismässig geringe Menge irgend einer starren oder flüssigen nicht oder nur schwer flüchtigen Substanz aufgelöst, so vermindert sich dadurch die Dampfspannung des Lösungsmittels nahezu proportional der Anzahl der aufgelösten Molekulargewichte. Die Spannung des reinen Aethers z. B. wird um nahezu $\frac{1}{100}$ verringert, wenn unter 100 Molekulargewichten des Gemisches sich 1 Mol. Gew. des aufgelösten Stoffes befindet, gelöst in 99 Mol. Gew. Aether; 2 Mol. Gew. in 100, also auf 98 Mol. Gew. Aether vermindern die Spannung um etwa $\frac{2}{100}$ u. s. f.; doch darf die Anzahl der gelösten Molekulargewichte nicht allzu gross werden, weil sonst die Regel ihre Geltung verliert.

Ist f die Spannung des reinen Aethers, f′ die einer Lösung, welche g Gewichtsprocente gelösten Stoff und demnach (100—g) Procente Äther enthält, m das gesuchte Molekulargewicht, m_1 das des Äthers ($C_4H_{10}O = 73,84$) und n die zunächst unbekannte Anzahl der unter 100 Molekulargewichten der Lösung befindlichen Molekeln des gelösten Stoffes, so gilt angenähert die Proportion:

$$f' : f = 100 - n : 100$$

woraus folgt:

$$n = 100 \frac{f - f'}{f}.$$

Ferner haben wir:

$$g : 100 - g = n \cdot m : (100 - n) \cdot m_1$$

und daraus:

$$m = \frac{(100 - n) \cdot g}{n \cdot (100 - g)} \cdot m_1.$$

Auch dieser Werth hat nur angenäherte Gültigkeit und muss nach der stoechiometrischen Formel berichtigt werden, wie die aus der Dampfdichte hergeleiteten Werthe.

Statt der Verminderung der Dampfspannung durch den aufgelösten Stoff kann man auch die ihr proportionale Erhöhung der Temperatur messen, durch welche die Spannung wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht wird; oder man kann, mit anderen Worten, die Erhöhung des Siedpunktes durch den aufgelösten Stoff bestimmen. Auf diese Erwägung hat Beckmann eine bequeme Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegründet.

Die »molekulare Siedpunktserhöhung«, welche eintritt, wenn ein Molekulargewicht einer nicht flüchtigen Substanz in 1000 Gew. Th. des Lösungsmittels*) aufgelöst wird, hängt in ganz ähnlicher Weise von dem Siedpunkte und der latenten Dampfwärme des Lösungsmittels ab, wie die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von dem Schmelzpunkte und der latenten Schmelzwärme desselben. Es ist aber zweckmässig, dieselbe für eine Reihe von Stoffen von bekanntem Molekulargewicht zu bestimmen und das Mittel der gefundenen Werthe zur Berechnung unbekannter Molekulargewichte zu benutzen. Nachstehende Tafel giebt die von Beckmann für eine Anzahl von Lösungsmitteln bei dem Druck einer Atmosphäre gefundenen Werthe der molekularen Siedpunktserhöhung an. Spalte I enthält den Namen des Lösungsmittels, II dessen abgerundetes Molekulargewicht, III die mol. Erhöhung nach Beckmann berechnet auf 1000^{cc}, IV dieselbe umgerechnet auf 1000^{g} und V berechnet auf 100 Molekulargewichte des Lösungsmittels.

Lösungsmittel	M	Siedp.-Erh. für:		
		1000^{cc}	1000^{g}	100 M
Wasser	18	0°,54	5°,18	0°,288
Alkohol	46	1,56	1,15	0,251
Aceton	58	2,22	1,67	0,288
Essigsäure	60	2,69	2,53	0,422
Aether	74	3,03	2,11	0,285
Schwefelkohlenstoff	76	1,94	2,37	0,312
Benzol	78	3,28	2,67	0,343
Essigester	88	3,14	2,60	0,296
Chloroform	119	2,60	3,67	0,308
Aethylenbromid	188	3,25	6,31	0,336

Es erhöht also ein Molekulargewicht den Siedpunkt von 100 Mol. Gew. des Lösungsmittels im Durchschnitt um etwa 0°,3 C.

*) Man rechnet wohl auch auf 100 Gew. Th. oder 100 oder 1000 Vol. Th. oder auch auf 100 Mol. Gew.

§ 86. **Kritische Temperatur.** Da die Spannung der Dämpfe mit steigender Temperatur wächst, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur steigt, so ist selbstverständlich zur Condensation eines Dampfes ein um so grösserer Druck erforderlich, je höher die Temperatur ist. Es giebt aber für jeden Dampf eine Temperatur, oberhalb welcher er durch keinen auch noch so grossen Druck zu einer vom Dampf sich scharf trennenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Diese Temperatur wurde von ihrem Entdecker Andrews als »kritische Temperatur« bezeichnet und der Druck, bei welchem wenig unterhalb derselben noch Condensation stattfindet, als der »kritische Druck«. Eine solche kritische Temperatur besteht für jeden Dampf, der nicht, bevor er dieselbe erreicht, durch die Hitze Zersetzung erleidet. Der Zustand oberhalb derselben wird als der »Gaszustand« von dem des Dampfes unterschieden.

Erst nach der Andrews'schen Entdeckung hat man das richtige Mittel gefunden, die früher sogenannten »permanenten Gase« wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Grubengas u. s. w. zu Flüssigkeiten zu verdichten, was früher selbst durch den Druck von einigen tausend Atmosphären, den Natterer anwandte, nicht gelungen war. Raoult Pictet erreichte dieses Ziel, indem er die zusammengedrückten Gase gleichzeitig sehr stark, und zwar unter ihre sehr niedrige kritische Temperatur abkühlte.

Nach neueren Untersuchungen von Cailletet und Collardeau bedarf die Andrews'sche Lehre in sofern einer gewissen Einschränkung, als bei der kritischen Temperatur die Möglichkeit des tropfbar flüssigen Zustandes nicht plötzlich ganz aufhört, sondern zunächst nur die scharfe Abgrenzung der Flüssigkeit vom Dampfe verschwindet, und an deren Stelle eine verschwommene Uebergangsschicht auftritt. Nahe über der kritischen Temperatur bleibt zunächst die Flüssigkeit noch dichter und daher schwerer als der Dampf und behält auch sonst noch einige Eigenschaften, welche diesem nicht zukommen. Dieser Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet aber mehr und mehr, je höher die Temperatur steigt.

Trotz dieser Einschränkung bleibt aber die kritische Temperatur eine wichtige und charakteristische Constante, die auch mit dem Namen des »absoluten Siedpunktes« belegt wird.

Die kritischen Temperaturen sind für verschiedene Stoffe sehr verschieden, je nach ihrer Natur und Zusammensetzung, wie folgende Zusammenstellung einiger Beispiele zeigt, in der unter K. T. die kritische Temperatur und unter K. D. der kritische Druck in Atmosphären angegeben ist. Die weit unter 0° liegenden Temperaturen sind wahrscheinlich etwas zu niedrig bestimmt, da das Wasserstoffthermometer, mit dem sie meist

gemessen wurden, nach **Wroblewski**, hier um einige Grade zu niedrige Angaben liefert. Auch einige der anderen Werthe der kritischen Temperatur dürften bis auf einige Grade unsicher sein, da sie von verschiedenen Beobachtern etwas verschieden gefunden wurden.

		K. T.	K. D.
Wasserstoff	H_2	unter —220°	?
Stickstoff	N_2	—146°	35
Kohlenoxyd	CO	—140°	
Sauerstoff	O_2	—119°	50
Stickoxyd	NO	— 93	71
Grubengas	CH_4	— 74	57
Aethylen	C_2H_4	+ 10	51
Kohlensäure	CO_2	+ 32	77
Stickoxydul	N_2O	+ 35	75
Aethan	C_2H_6	+ 35	45
Acetylen	C_2H_2	+ 37	68
Chlorwasserstoff	HCl	+ 52	93
Schwefelwasserstoff	SH_2	+100	89
Cyan	C_2N_2	+124	62
Ammoniak	NH_3	+130	113
Selenwasserstoff	SeH_2	+137	91
Chlor	Cl_2	+141	84
Schweflige Säure	SO_2	+155	79
Chlormethyl	CH_3Cl	+142	76
Chloraethyl	C_2H_5Cl	+183	54
Amylen	C_5H_{10}	+192	34
Chlorpropyl	C_3H_7Cl	+221	49
Chloroform	$CHCl_3$	+268	55
Benzol	C_6H_6	+281	50
Chlorkohlenstoff	CCl_4	+282	58
Wasser	OH_2	+370	196

Für manche andere Stoffe sind die kritischen Temperaturen noch höher, für viele metallische Elemente wahrscheinlich höher als jede Temperatur, die wir künstlich erzeugen können.

Dass oberhalb der kritischen Temperatur kein Druck und keine noch so grosse Zusammendrückung im Stande ist, ein Gas zu einer Flüssigkeit zu verdichten, findet daraus seine Erklärung, dass über dieser Temperatur die Theilchen sich so rasch bewegen, dass sie kaum noch oder nicht mehr an einander haften bleiben, und die als Cohaesions- oder Capillaritätskraft sich äussernde Anziehung der Theilchen nicht mehr zur Wirkung gelangen kann.

Diese Auffassung wird wesentlich dadurch gestützt, dass auch andere Beobachtungen, wie die der Strömung der Flüssigkeiten, der Capillarität und anderer Vorgänge dafür sprechen, dass der Zusammenhang, die Cohaesion der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur fort und fort abnimmt. Letzteres ergiebt sich auch aus der Thatsache, dass eine Flüssigkeit bei dem Uebergange in

den Dampf- oder Gaszustand um so weniger Wärme aufnimmt und latent werden lässt, je höher ihre Temperatur bereits ist. Bei der kritischen Temperatur, dem absoluten Siedpunkte, ist die latente Verdampfungswärme wahrscheinlich gleich Null oder doch ausserordentlich klein.

§ 87. **Wesen und Eigenschaften des Gaszustandes.** Wie schon in § 20 erörtert wurde, nimmt man jetzt allgemein an, dass die im tropfbaren Zustande noch an einander haftenden Theilchen im Dampf- und Gaszustande von einander ganz losgelöst sind, und jedes unabhängig von den anderen sich bewegt. Dass bei der Verdampfung oder Vergasung sich die Theilchen sehr viel weiter von einander entfernen, geht schon daraus hervor, dass die Dämpfe und Gase, wenn sie nicht mit ganz grosser Gewalt zusammengepresst werden, einen mehre hundert mal grösseren Raum einnehmen als die Flüssigkeiten, aus denen sie sich entwickeln. Da nun aber aus vielen Beobachtungen bekannt ist, dass, abgesehen von der Schwerkraft und allgemeinen Gravitation, die Massentheilchen der Stoffe nur aus sehr kleinen Entfernungen auf einander wirken, so folgt schon daraus, dass die Gas- und Dampftheilchen der gegenseitigen Wirkung fast ganz entrückt sein müssen. Ein sich selbst überlassener Körper bewegt sich aber mit der ihm mitgetheilten Geschwindigkeit in gerader Linie fort, bis er durch irgend eine Wirkung aus seiner Bahn abgelenkt wird. Dasselbe nehmen wir von den Gas- und Dampftheilchen an und erklären, wie schon in § 20 angegeben wurde, aus ihrer geradlinig fortschreitenden Bewegung den Druck des Gases in einer bis in alle Einzelheiten der Beobachtungen mit diesen völlig übereinstimmenden Weise.

Nach der kinetischen Gastheorie ist der Druck eines Gases proportional seiner Dichte, weil um so mehr Theilchen auf die Wände stossen, je mehr ihrer vorhanden sind; er ist ferner proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit derselben, weil mit dieser sowohl die Anzahl der Stösse wie auch die Gewalt jedes einzelnen wächst. Da nun erfahrungsgemäss der Druck der absoluten, von — 273° C. (genauer — 272,6° C.) ab gezählten Temperatur proportional ist, so folgt wiederum, dass die Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional zunehmen muss. Diese Geschwindigkeit muss sehr gross sein, weil die Wucht, das »Moment«, jedes Stosses dem Produkte der Geschwindigkeit und der Masse proportional, letztere aber bei Gasen klein, die Verdünnung gross ist. Durch eine sehr geschickte Combination von theoretischen Betrachtungen mit den Ergebnissen der Beobachtungen ist es nun Clausius gelungen, die Geschwindigkeiten nach absolutem Maasse zu bestimmen, und zwar auf Grund folgender Ueberlegung:

Der Druck des Gases ist gleich dem Momente jedes einzelnen Stosses, d. i. dem Produkte der stossenden Masse mit ihrer Geschwindigkeit, multiplicirt mit der Anzahl aller auf die dem Drucke ausgesetzte Fläche erfolgenden Stösse; andererseits aber kann der Druck gemessen werden durch eine Quecksilbersäule, d. i. durch die Wirkung der Schwerkraft auf eine Säule dieses Metalles von bestimmter Höhe und einem der Flächeneinheit gleichen Querschnitte. Setzen wir beide Maasse des Druckes einander gleich, so erhalten wir eine Beziehung zwischen Geschwindigkeit der Theilchen und einer in Metern oder einem beliebigen anderen Maasse ausdrückbaren Grösse. Allerdings enthält die Gleichung auch noch die uns unbekannte Anzahl der Theilchen und die ebenfalls unbekannte Masse eines einzelnen derselben. Aber von diesen beiden Unbekannten kommt nur das Produkt vor, und dieses ist eine messbare Grösse, die Masse des Gases.

Bei dieser Betrachtung ist zunächst vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit aller Theilchen dieselbe sei; dies kann in Wirklichkeit nicht wohl der Fall sein, da bei den Zusammenstössen der Theilchen, etwa wie bei einer grossen Anzahl durch einander fahrender Billardkugeln, die Geschwindigkeiten ohne Zweifel sehr wechseln werden. Es wird aber immer einen Mittelwerth der Geschwindigkeit geben, welcher, wenn er allen Theilchen gleichförmig zukäme, denselben Druck erzeugen würde, wie die wechselnden Werthe der wirklichen Geschwindigkeiten. Für diesen Mittelwerth u hat Clausius nach Metern den Ausdruck:

$$u = 485^m \cdot \sqrt{\frac{T}{d \cdot 273^o}}$$

berechnet, in welchem T die absolute, von -273° C. an gezählte Temperatur und d die Dichte des betreffenden Gases, bezogen auf Luft als Einheit bezeichnet.

Da die Dichtigkeiten nach § 21 sich wie die Molekulargewichte der Gase verhalten, so können wir für d auch setzen:

$$d = \frac{m}{28,87}$$

und erhalten so für die Beziehung der Geschwindigkeit zum Molekulargewichte m den Ausdruck:

$$u = 485^m \cdot \sqrt{\frac{T}{273} \cdot \frac{28,87}{m}} = 158^m \cdot \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot$$

Bei 0°, also für T = 273, und für die kritischen Temperaturen -119, -146 und -220 (?) ergeben sich die Geschwindigkeiten in der Sekunde für:

Sauerstoff	$u_0 = 461^m$	$u_k = 346^m$
Stickstoff	$u_0 = 492^m$	$u_k = 288^m$
Wasserstoff	$u_0 = 1844^m$	$u_k = 953^m$.

Selbst in der Nähe des Punktes, wo sich diese Gase zu Flüssigkeiten verdichten lassen, sind also die Geschwindigkeiten noch sehr bedeutend, und beim Gefrierpunkt alle grösser als z. B. die Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Schalles.

§ 88. **Beschaffenheit der Gastheilchen.** Aus der grossen Geschwindigkeit der Gastheilchen erklären sich verschiedene Eigenschaften der Gase, z. B. ihr starkes Ausdehnungsbestreben, die rasche Füllung leerer Räume durch dieselben u. a. m. Andererseits aber scheint bei oberflächlicher Betrachtung ihr Verhalten mit der Annahme so grosser Geschwindigkeiten nicht recht überein zu stimmen. Man hat anfangs dieser Annahme Widerspruch entgegengesetzt, weil man aus ihr folgerte, dass bei so grossen Geschwindigkeiten zwei mit einander in Berührung kommende Gasarten sich fast augenblicklich vollständig mischen müssten, während die Beobachtung ergiebt, dass die Mischung oder »Diffusion« der Gase zwar viel schneller als die der Flüssigkeiten, immerhin aber doch verhältnismässig langsam geschieht, so dass selbst geringe Mengen von verschiedenen Gasen Stunden und Tage zur vollkommen gleichförmigen Mischung brauchen.

Es hat aber Clausius gezeigt, dass diese Langsamkeit der Diffusion und ebenso die geringe Wärmeleitungsfähigkeit und andre Eigenschaften der Gase sich sehr wohl trotz der grossen Geschwindigkeiten erklären lassen. Ein Theilchen, das, wenn es allein vorhanden wäre, in der Sekunde mehre hundert Meter sich fortbewegen würde, wird durch andre, die es auf seinem Wege trifft, aufgehalten und wie ein elastischer Ball zurückgeworfen, ebenso wie auch der schnellst gehende Mann aufgehalten wird, sobald er in ein grosses Menschengedränge geräth. Nun kann allerdings das Gedränge der Gastheilchen kein gar so enges sein, weil eine Vergleichung der Dichte der Gase mit der der Flüssigkeiten ergiebt, dass die Theilchen der meisten Gase etwa nur den tausendsten Theil des vom Gase eingenommenen Raumes mit ihrer Masse wirklich erfüllen, also zwischen ihnen fast tausend mal soviel Raum für ihre Bewegungen frei bleibt. Gleichwohl aber kann der durchschnittliche Abstand von einem Theilchen bis zum nächsten sehr klein sein, wenn nur die Zahl der Theilchen sehr gross und dem entsprechend die Masse eines jeden sehr klein ist. Von dieser Erwägung geleitet hat man nun umgekehrt aus der Diffusionsgeschwindigkeit, der Wärmeleitungsfähigkeit, der Reibung der Gase u. s. w. berechnet, wie gross im Durchschnitt wohl der Weg sein kann, den ein Theilchen durchläuft, ehe es mit einem anderen zusammentrifft; diese

Strecke hat Clausius als die »mittlere Weglänge« bezeichnet.

Sie hat sich als ganz ausserordentlich klein herausgestellt, kleiner als jede mikroskopisch sichtbare Grösse. Bei den meisten Gasen ist sie bei mittlerer Temperatur und dem Drucke einer Atmosphäre kleiner als der zehntausendste Theil eines Millimeters. Bei einer Geschwindigkeit von mehren hundert Metern in der Sekunde muss demnach ein Gastheilchen ganz unglaublich oft mit anderen zusammenstossen, nämlich, wie die Berechnung ergiebt, bei mittlerer Temperatur und Atmosphärendruck etwa vier- bis zehntausend Millionen mal in der Sekunde.

Aus diesen Berechnungen ergiebt sich auch, dass die Zertheilung der Materie im Gaszustande eine ungemein weitgehende ist, indem bei mittlerer Temperatur und dem Drucke einer Atmosphäre in einem Cubikcentimeter eines beliebigen Gases die, nach Avogadro für alle Gase gleiche, grosse Anzahl von rund etwa zwanzig Trillionen Theilchen enthalten ist. Da nun das Gewicht dieser Masse bestimmbar und bekannt ist, so lässt sich auch das Gewicht der einzelnen Molekeln nahezu berechnen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass eine Wasserstoffmolekel ungefähr:

$$H_2 = 0{,}000\,000\,000\,000\,000\,000\,004^{\text{mgr}}$$

wiegt, also erst eine Quadrillion Wasserstofftheilchen etwa 4 g. Diese Zahlen beanspruchen keine grosse Genauigkeit; aber sie können doch einen ungefähren Begriff von der Grösse oder vielmehr der Kleinheit der Molekeln und demnach auch der Atome geben.

Wie das Gewicht, so lässt sich auch die Grösse der Theilchen ungefähr, wenn auch nicht ganz genau, abschätzen. Die Hinderung, die ein Theilchen in seiner Bewegung zwischen den anderen durch seine Zusammenstösse mit diesen erleidet, hängt nicht nur von der Geschwindigkeit der Theilchen, sondern auch von ihrer Grösse ab; denn je grösser sie sind, desto mehr werden sie sich gegenseitig behindern. Die Weglänge wird daher um so kleiner ausfallen, je grösser die Theilchen sind. Die Kenntnis ihrer Grösse kann nun wiederum dienen, die Dimensionen der Theilchen zu schätzen und angenähert zu messen. Nach von O. E. Meyer angestellten Berechnungen würden sämmtliche bei 20° C. und $0{,}76^{\text{m}}$ Druck in einem Cubikcentimeter enthaltenen Wasserstoffmolekeln, wenn man sie dicht an einander gelegt auf einer Ebene ausbreiten könnte, eine Fläche von etwa 9500 Quadratcentimetern, also nahezu ein Quadratmeter bedecken. Auf jedes der etwa 20 Trillionen Theilchen käme demnach nur ein ganz winziges Stückchen Fläche, indem auf die Länge eines Millimeters etwa 4 bis 5 Millionen Theilchen, vielleicht noch mehr, in einer Reihe Platz finden würden.

Genauer als die absoluten Werthe der Dimensionen der Theilchen lässt sich das Verhältnis der Grösse der Molekeln zweier verschiedener Gase oder Dämpfe berechnen. Durch solche Rechnungen habe ich gezeigt, dass die von den Gastheilchen wirklich erfüllten Räume bei den meisten Stoffen unter einander in ungefähr demselben Verhältnisse stehen, wie im trofbar flüssigen Zustande.

§ 89. **Boyle's Gesetz.** Von den Dimensionen, der Masse und der Geschwindigkeit der Theilchen der Gase wird das Verhalten derselben in allen Beziehungen beeinflusst. Namentlich lassen sich auch die Abweichungen der einzelnen Gase von den allgemeinen Gesetzen des Gaszustandes in sehr befriedigender Weise aus denselben erklären. Nach dem Gesetze von Boyle (Mariotte) ist das Volumen einer beliebigen Gasmasse dem auf ihr lastenden Drucke umgekehrt proportional veränderlich, so dass das Produkt aus Druck und Volumen oder der Quotient von Druck und Dichte constant bleibt. Dieses Gesetz gilt aber für kein Gas ganz genau; vielmehr zeigen alle Gase, mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffes, mit steigendem Druck zunächst eine stärkere Abnahme des Volumens, also eine Abnahme des Produktes P.V aus dem Drucke P und dem Volumen V. Sobald aber der Druck auf eine namhafte Anzahl von Atmosphären gestiegen ist, beobachtet man im Gegentheil eine Zunahme des Produktes P.V, daher rührend, dass jetzt das Volumen weniger rasch abnimmt, als der Druck steigt. Der Wasserstoff zeigt, so weit er untersucht wurde, stets nur dieses Anwachsen und nicht jene Abnahme des Produktes P.V. Jene erste Abweichung vom theoretischen Gesetze wird darauf zurückgeführt, dass die Theilchen schon weit oberhalb der Temperatur, bei welcher sie sich zu einer Flüssigkeit verdichten würden, eine Wechselwirkung auf einander ausüben, welche sich als Anziehung zeigt, die um so stärker sich geltend macht, je häufiger die Theilchen zusammenstossen. Die entgegengesetzte Abweichung erklärt sich daraus, dass von dem Raume, den das Gas einnimmt, durch verstärkten Druck nur der Theil verkleinert wird, welcher sich zwischen den Theilchen befindet, nicht aber der, welchen sie selbst erfüllen. Letzterer ist aber im Verhältnis zum ganzen Raume um so grösser, je weiter das Gas zusammengedrückt wird.

Aus den Ursachen beider Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze lassen sich nach van der Waals auch die in der Aenderung des Druckes und des Volumens mit der Temperatur sich zeigenden Abweichungen von der genauen Proportionalität mit der absoluten Temperatur erklären.

In ähnlicher Weise vermag die kinetische Gastheorie, obschon sie noch in vielen Punkten weiterer Ausbildung und experimenteller Prüfung bedarf, auch die sonstigen Eigenschaften

und das ganze Verhalten der Gase in sehr eingehender Weise zu erklären, in Folge dessen diese anfangs manchem Widerspruche begegnende Theorie jetzt allgemein anerkannt wird.

§ 90. **Gasgemische, Diffusion, Effusion, Transpiration.** Kommen zwei oder mehr Gase mit einander in Berührung, so strömt jedes in den Raum des anderen hinein, auch wenn sie alle unter gleichem Drucke stehen. Die Ursache dieser Mischung oder »Diffusion« ist die den Theilchen eigene sehr grosse Geschwindigkeit, welche jedoch, wie schon in § 88 erwähnt wurde, trotz ihrer Grösse, wegen der häufigen Zusammenstösse nur eine allmähliche Mischung zu stande zu bringen vermag. Diese geschieht am schnellsten bei den Gasen mit kleinem Molekulargewicht und daher grosser Geschwindigkeit. Der Wasserstoff übertrifft weitaus alle anderen Gase; doch hängt die Geschwindigkeit der Diffusion von den Dimensionen beider sich mischenden Gase ab, weil diese den Widerstand bilden, der sich den diffundirenden Theilchen entgegenstellt. Aus diesem Grunde ist es für ein Gas nicht gleichgültig, in welches andere es hinein diffundirt; vielmehr erfolgt die Diffusion, je nach der Natur desselben, sehr verschieden schnell.

Geschieht die Mischung der Gase durch eine verhältnismässig grosse Berührungsfläche beider, so bleibt der vorher beiderseits gleiche Druck auch während und nach der Mischung unverändert. Geschieht sie dagegen nur durch eine kleine Oeffnung in einer trennenden Wand oder durch eine poröse Scheidewand, so steigt zunächst der Druck auf der Seite, nach welcher das mit grösserer Molekulargeschwindigkeit begabte Gas strömt, weil das andre nicht schnell genug herüber kommt, um die Ungleichheit des Druckes aufzuheben. Im Verlaufe der Zeit gleicht sich aber dieser Druckunterschied wieder aus.

Bei der Strömung der Gase durch enge Röhren oder Canäle, welche Th. Graham als »Transpiration« bezeichnet hat, macht sich die innere Reibung geltend, welche ihrerseits von der mittleren Weglänge abhängt und daher zur Bestimmung dieser benutzt werden kann.

Die Strömung durch eine enge Oeffnung in sehr dünner Wand, Graham's »Effusion«, geschieht mit Geschwindigkeiten, welche der Quadratwurzel aus den Dichtigkeiten umgekehrt, also den Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegung der Theilchen geradezu proportional sind und daher, nach Bunsen, zur Bestimmung dieser Grössen und damit auch der Molekulargewichte dienen können.

§ 91. **Gemische von Gasen mit Flüssigkeiten; Gasabsorption.** Kommt ein Gas mit einer Flüssigkeit in Berührung, so dringt es meistens auch in diese ein, wie in einen leeren oder in einen mit einem anderen Gase erfüllten Raum, während andererseits die Flüssigkeit in das Gas hinein z. Th. verdunstet.

Die Aufnahme des Gases in die Flüssigkeit wird als »Absorption« bezeichnet, wenn keine chemische Wechselwirkung zwischen beiden stattfindet. Es ist aber oft schwierig und fast unmöglich, eine scharfe Grenzlinie zwischen Absorption und chemischer Bindung zu ziehen. Als reine Absorption bezeichnet man die Aufnahme, wenn sie nach dem Henry'schen Gesetze, d. i. proportional dem Drucke des Gases geschieht, als chemische Bindung, wenn sie vom Drucke unabhängig ist. Es giebt aber eine grosse Zahl von Fällen, welche zwischen diesen beiden äussersten in der Mitte stehen, indem die aufgenommene Menge zwar mit dem Drucke wechselt, jedoch diesem nicht proportional. Diese Fälle sollen später beim chemischen Umsatze (§ 92 ff.) betrachtet werden.

Die eigentliche, dem Drucke proportionale Absorption erfolgt sehr langsam, wenn das Gas nur von der Oberfläche her in die Flüssigkeit eindringt. Schüttelt man aber beide mit einander, so erfolgt sie rasch. Es wird so lange Gas in die Flüssigkeit aufgenommen, bis ein bestimmtes Verhältnis der Dichtigkeit des Gases ausserhalb und innerhalb derselben hergestellt ist, bei welchem sich dann Eintritt und Austritt das Gleichgewicht halten. Dieses Verhältnis wird als »Absorptionscoefficient« bezeichnet; es ist abhängig sowohl von der Natur des Gases wie der Flüssigkeit und ausserdem von der Temperatur. Manche Flüssigkeiten, wie z. B. Quecksilber und wohl auch andere geschmolzene Metalle (vielleicht mit Ausnahme des Silbers, welches Sauerstoff aufnimmt) sind für Gase so gut wie undurchdringlich, andre nehmen wenig, andre wieder viel Gas auf. Bei 0°, 10° und 20° C. sind z. B. nach Bunsen's (B) und L. W. Winkler's (W) Bestimmungen die Coefficienten der Absorption einiger Gase durch Wasser:

		0° C.	10° C.	20° C.
Wasserstoff . .	W	0,0215	0,0203	0,0195
Stickstoff . . .	»	0,0235	0,0193	0,0166
Kohlenoxyd . .	»	0,0354	0,0292	0,0249
Sauerstoff . . .	»	0,0489	0,0394	0,0333
Grubengas . . .	B	0,0545	0,0453	0,0376
Stickoxyd . . .	W	0,0738	0,0592	0,0505
Aethylen	B	0,2563	0,1904	0,1597
Stickoxydul . .	»	1,3052	0,9532	0,7191
Kohlensäure . .	»	1,7967	1,2281	0,9674

Diese Zahlen sagen aus, dass die von einem Raumtheil Wasser aufgenommene Quantität der Gase bei einigen grösser, bei anderen erheblich kleiner ist als in einem gleichen Raumtheile des freien Gases. Beim Wasserstoff beträgt jene Quantität nur etwa 2 Procent des letzteren, und zwar gilt dieses Verhältnis für Gewichts- wie für Raumtheile, vorausgesetzt, dass

letztere bei dem gleichen Druck und der gleichen Temperatur*) gemessen werden, bei welchen die Absorption stattfand. Ein Liter Wasser absorbirt also z. B. bei 10° 20,3 cc H_2, 16,6 cc N_2, 39,4 cc O_2 u. s. w., aber 1228,1 cc CO_2.

Eine Vergleichung der Absorptionscoefficienten mit den in § 86 angegebenen kritischen Temperaturen zeigt, dass die Reihenfolge beider ziemlich die gleiche ist, dass also die Gase, welche sich durch Abkühlung und Druck am schwierigsten zu Flüssigkeiten verdichten lassen, auch am wenigsten vom Wasser absorbirt werden. Die Absorption erscheint demnach der Verdichtung zur tropfbaren Flüssigkeit analog.

Der Vorgang der Absorption ist offenbar der, dass von den auf die Flüssigkeit treffenden Gastheilchen ein gewisser Bruchtheil in dieselbe aufgenommen wird, und zwar ein um so grösserer, je grösser die Neigung des Gases zur Verflüssigung ist. Andererseits aber wird von dem absorbirten Gase immer wieder ein Theil entweichen, und der Gleichgewichtszustand stellt sich ein, wenn ebenso viel abdunstet, wie aufgenommen wird. Vermehrt man den Druck des freien Gases, so stossen in gleicher Zeit mehr Theilchen desselben auf die Flüssigkeit und werden daher mehr aufgenommen; vermindert man dagegen den Druck, so treten mehr Theilchen aus als ein, bis ein neues Gleichgewicht hergestellt ist.

Aus Gasgemischen wird jedes Gas so absorbirt, als ob es allein da wäre, also jedes proportional seinem Absorptionscoefficienten und seinem Antheil am Gesammtdruck, den Bunsen mit dem Namen des »partiaren Druckes« belegt hat.

§ 92. **Chemischer Umsatz.** Die bisher besprochenen Vorgänge betrafen im wesentlichen Veränderungen in der Aggregation der Molekeln, nicht aber Aenderungen dieser selbst, bei welchen ihre Zusammensetzung aus den Atomen einem Wechsel unterworfen ist. Die Veränderungen der Molekeln selbst bilden die eigentlichen chemischen Vorgänge im engeren Sinne oder, wie sie gewöhnlich genannt werden, die »chemischen Umsetzungen«. Einer solchen ist jedes Element und jede Verbindung fähig, doch in sehr verschiedenem Grade. Die Widerstandsfähigkeit gegen Aenderungen bezeichnen wir als die »Stabilität« der chemischen Verbindungen; sie schwankt innerhalb der weitesten Grenzen. Es giebt Stoffe, in denen die Atome sich im labilen Gleichgewichte befinden, so dass die leiseste Einwirkung ihre Ordnung stört und den Zerfall hervorruft, ihre Existenz daher nur unter ganz besonderen schützenden Umständen erhalten bleibt. Dagegen sind andere Stoffe

*) Bunsen (und ebenso Winkler) lässt alles absorbirte Gas aus praktischen Rücksichten bei 0° messen, daher seine Coefficienten bei 10° und 20° von obigen etwas abweichen.

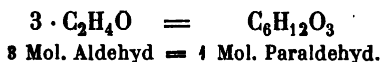
ausserordentlich widerstandsfähig gegen Aenderungen ihrer Zusammensetzung, die Atome in ihnen also so stabil angeordnet, dass sie den stärksten Einwirkungen Widerstand leisten. Zwischen diesen äussersten Grenzfällen beobachten wir alle möglichen und erdenklichen Stufen der Beständigkeit und der Umsetzungsfähigkeit.

Der chemische Umsatz kann in verschiedenen Formen auftreten, welche charakterisirt werden durch die Veränderungen, welche die Molekeln der Stoffe in ihnen erfahren.

1) Eine Molekel kann unmittelbar aus den Atomen sich bilden (»reine Synthese«) oder

2) wieder in Atome zerfallen.

3) Zwei oder mehre Molekeln können sich zu einer einzigen vereinigen. Sind die Molekeln gleicher Art, so bezeichnen wir den Vorgang als Polymerisation z. B.:



$$3 \cdot C_2H_4O \quad = \quad C_6H_{12}O_3$$

3 Mol. Aldehyd = 1 Mol. Paraldehyd.

Sind die Molekeln verschieden, so nennen wir ihre Vereinigung eine »Addition«, z. B.:

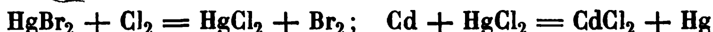


$$Hg + Cl_2 = HgCl_2\ ;\quad C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

Quecksilber + Chlor = Sublimat; Aethylen + Brom = Aethylenbromid.

4) Umgekehrt kann eine Molekel in mehre andre, unter sich gleiche oder ungleiche sich theilen. Diesen Vorgang bezeichnet man als »Zerfall« oder »Spaltung«, wenn der Erfolg dauernd ist, dagegen als »Dissociation«, wenn die Theile, nachdem die spaltende Ursache zu bestehen aufhört, sich wieder vereinen.

5) Eine Substanz kann der anderen einen Bestandtheil entziehen oder aus ihr einen Bestandtheil verdrängen und an seine Stelle treten. Die Umsetzungen:



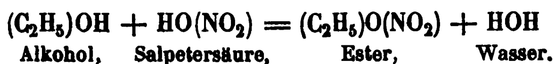
$$HgBr_2 + Cl_2 = HgCl_2 + Br_2;\quad Cd + HgCl_2 = CdCl_2 + Hg$$

kann man beliebig auffassen entweder als Verdrängung von Brom durch Chlor, von Quecksilber durch Kadmium, oder auch als Entziehungen, indem das Chlor dem Brom das Quecksilber und das Kadmium dem Quecksilber das Chlor entzieht. Der Eintritt eines Stoffes (z. B. des Chlores) für den anderen (das Brom) wird als »Substitution« des ersteren für diesen bezeichnet.

6) Die am häufigsten vorkommende Form ist der s. g. »doppelte Umsatz«, bei welchem zwei Stoffe einige ihrer Bestandtheile austauschen, z. B.:



$$HH + ClCl = HCl + HCl;\quad HJ + AgCl = HCl + AgJ.$$



$$(C_2H_5)OH + HO(NO_2) = (C_2H_5)O(NO_2) + HOH$$

Alkohol, Salpetersäure, Ester, Wasser.

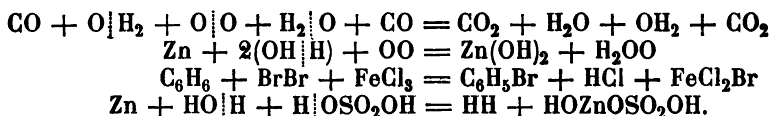
Manche der zahlreichen hierher gehörigen Umsetzungen hat man früher nach anderer Auffassung zu den Synthesen oder Additionen gerechnet, wie z. B.:



$$\not{H} + \not{Cl} = \not{HCl} \text{ oder } H + Cl = HCl,$$

diese Ansicht aber als irrthümlich verlassen.

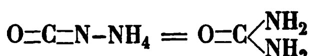
7) Auch drei- und mehrfacher Umsatz ist nicht selten; z. B. die Oxydation des Kohlenoxydes (nach Dixon) oder der Metalle (nach Traube) durch feuchten Sauerstoff, die Bromirung des Benzoles mit Eisenchlorid (nach Scheufelen), ja auch die Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure:



$$CO + O|H_2 + O|O + H_2|O + CO = CO_2 + H_2O + OH_2 + CO_2$$
$$Zn + 2(OH|H) + OO = Zn(OH)_2 + H_2OO$$
$$C_6H_6 + BrBr + FeCl_3 = C_6H_5Br + HCl + FeCl_2Br$$
$$Zn + HO|H + H|OSO_2OH = HH + HOZnOSO_2OH.$$

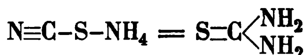
Nach dem Endergebnis des ersten Umsatzes könnte man glauben, es betheiligten sich nur das Kohlenoxyd und der Sauerstoff an demselben, weil nachher ebensoviel Wasser vorhanden, ist wie vorher. Dies wäre indessen eine unrichtige Auffassung; denn ohne die Gegenwart des Wassers geht die Oxydation nur sehr schwierig vor sich und erst bei viel höherer Temperatur.

8) Es kann im Inneren der Molekeln eine Umlagerung der Atome stattfinden, so dass deren Verkettung sich ändert, was als »metamere« Umlagerung bezeichnet wird, z. B.:



$$O{=}C{=}N{-}NH_4 = O{=}C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

Ammonium-Isocyanat, Harnstoff,



$$N{\equiv}C{-}S{-}NH_4 = S{=}C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

Rhodanammon, Schwefelharnstoff.

Natürlich können auch mehre dieser verschiedenen Hauptformen des Umsatzes neben einander stattfinden, wodurch der ganze Vorgang sehr verwickelt werden kann.

§ 93. **Ursachen des chemischen Umsatzes.** Sich vollkommen selbst überlassen würde wahrscheinlich jede chemische Verbindung bis in alle Zeit hinaus ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften ungeändert bewahren. Umsetzungen können durch äussere Einwirkung verschiedener Art hervorgerufen werden.

Die hauptsächlichsten Ursachen, welche den chemischen Umsatz bewirken, sind: 1) mechanische Erschütterung, 2) Wärme, 3) Licht, 4) Elektricität, 5) die Einwirkung anderer Stoffe, welche gewöhnlich als deren Verwandtschaft oder Affinität bezeichnet wird. Selten wirkt eine

dieser Ursachen allein, meist mehre zugleich, so dass es schwer ist die Wirkungen zu sondern; besonders ist die Wärme immer betheiligt, da wir kein Mittel kennen, einem Körper alle Wärme zu entziehen, und es ausserdem höchst unwahrscheinlich ist, dass er in einem Zustande völliger Bewegungslosigkeit seiner Theilchen noch chemische Veränderungen erleiden würde.

§ 94. **Die Wärme als Ursache und Folge des chemischen Umsatzes.** Die Wärme steht in sehr naher Beziehung zum chemischen Umsatze, so dass sie nicht nur als dessen Ursache, sondern in der Regel auch als Folge desselben erscheint, und zwar entweder positiv oder negativ, indem entweder bei dem Umsatze Wärme erzeugt oder verbraucht wird.

Die Wärme als Ursache der Umsetzung ist leicht zu verstehen; denn da die Wärme in einer sehr lebhaften Bewegung der Theilchen besteht, und zwar nicht nur der Molekeln, sondern auch der dieselben bildenden Atome, so begreift es sich, dass mit der Steigerung dieser Bewegung die Atome mehr und mehr von einander entfernt und damit der Zusammenhang der Molekeln gelockert und schliesslich zerstört werden kann. Dabei braucht die Molekel nicht nothwendig in einzelne Atome aufgelöst zu werden, sondern diese können in Folge der Lockerung ihrer bestehenden Bindungen und der Annäherung an andere Gelegenheit finden, neue Verbindungen einzugehen, welche bei der erhöhten Temperatur beständiger sind als die früheren. Auch bei dem mehrfachen Umsatz und der Wechselwirkung mehrer Stoffe kann die Wärme durch Lockerung der bestehenden Atombindung die Wirkung erleichtern und den Umsatz herbeiführen, der ohne Erwärmung vielleicht nicht eintreten würde.

Für die Wärme als Folge des chemischen Umsatzes glaubte man früher eine sehr einleuchtende auf den Lehren der mechanischen Wärmetheorie ruhende Erklärung in der Vorstellung zu haben, dass sie aus der als Affinität bezeichneten wechselseitigen Anziehung der Atome hervorgehe. Denkt man sich die Atome mit Anziehungskräften begabt, welche erst in geringer Entfernung wirksam sind, so werden sie diesen folgen, sobald sie in die gegenseitigen Anziehungssphären gelangen, und werden Geschwindigkeiten erhalten, welche um so grösser sein werden, je stärker die Anziehung und je kleiner die zu bewegende Masse ist. Stossen die Atome zusammen, so muss ihre erlangte lebendige Kraft entweder in Wärme oder eine andere Form von Bewegung übergehen, oder sie muss eine Arbeit leisten, d. h. irgend eine Masse den auf sie wirkenden Kräften entgegen fortbewegen. Wird Wärme entwickelt, so muss diese um so grösser sein, je stärker die wirkenden Affinitäten sind, für die sie daher ein sehr geeignetes Maass bildet. Wird Arbeit geleistet, so wird diese meistens darin bestehen, dass die Anziehungskräfte von Affinitäten überwunden und die durch sie gebundenen Atome

verdrängt werden. Diese sehr einleuchtende und darum lange Zeit allgemein anerkannte Theorie war nur so lange haltbar, als man kein zuverlässiges Maass für die Stärke der Affinitäten besass. Nachdem man diese messen gelernt, stellte sich sehr bald heraus, dass keineswegs durch die stärksten Affinitäten auch die grösste Wärmemenge entbunden wird, diese also kein geeignetes Maass der Verwandtschaft ist; und ausserdem ergab sich auf das deutlichste, dass die entwickelte Wärmemenge nur von der Zustandsänderung jedes betheiligten Stoffes und nicht von der Wechselwirkung zweier Stoffe, also nicht von der beiderseitigen Affinität abhängt.

Nachdem sonach die frühere Vorstellung vom Ursprunge der oft sehr beträchtlichen Verbindungswärme aufgegeben werden musste, bleibt nur die Annahme übrig, dass sie ganz oder grossentheils aus Bewegungen entsteht, welche die Atome aufgeben, indem sie sich verbinden, und welche ihnen wieder ertheilt werden müssen, wenn die Verbindung gelöst wird. Man könnte zwar wohl noch annehmen, dass ein Theil der Wärme auch aus Affinitätskräften herrühre; aber dies wäre eine, zur Zeit wenigstens, ganz nutzlose, die Sache ohne Noth verwickelnde Annahme.

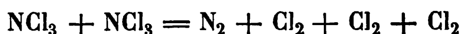
Nachdem die Hoffnung, dass die durch den chemischen Umsatz frei werdende oder bei ihm verbrauchte Wärme ein Maass der Affinitäten liefern könnte, getäuscht worden, hat die Kenntnis dieser Wärmewirkungen etwas an Interesse verloren, beginnt dasselbe jedoch in dem Maasse wieder zu gewinnen, als man, frei von der früheren vorgefassten Meinung, das reiche Beobachtungsmaterial untersucht und vergleicht, um die Zustandsänderungen kennen zu lernen, welche die chemischen Umsetzungen begleiten.

§ 95. **Fortpflanzung des Umsatzes; Entzündungstemperatur; Explosion.** Ob eine chemische Umsetzung, die an irgend einer Stelle eines Körpers oder eines Gemisches angeregt wird, durch die ganze Masse sich verbreitet oder nicht, hängt in der Regel sowohl von der den Umsatz bewirkenden wie von der durch ihn erzeugten Wärme ab. Wird z. B. das Gemisch eines brennbaren Stoffes, etwa eines Gases, mit Sauerstoff an irgend einer beliebig kleinen Stelle durch einen elektrischen Funken oder ein anderes Mittel so weit erhitzt, dass hier der Umsatz, die Verbrennung, eintritt, so folgt daraus noch durchaus nicht, dass diese sich auch durch die ganze übrige Masse verbreiten muss. Dies hängt vielmehr von der Wärmemenge ab, welche durch die Verbrennung erzeugt wird. Genügt diese, um die der verbrennenden benachbarten Schichten bis auf den zur Entzündung erforderlichen und daher »Entzündungstemperatur« genannten Wärmegrad zu erhitzen, so verbrennen

auch diese Schichten und erzeugen wieder so viel Wärme, dass auch die nächsten entzündet werden, u. s. f., bis alles verbrannt ist. Da aber bei Vorgängen dieser Art immer ein Theil der erzeugten Wärme durch Strahlung und Leitung an die am Umsatze nicht betheiligte Umgebung abgegeben wird, so kann es vorkommen, dass der Fortgang der Verbrennung unterbrochen wird, ehe sie die ganze Masse ergriffen hat. Dies wird um so eher eintreten, je weniger die durch die Verbrennungswärme erzeugte Erhitzung die Entzündungstemperatur übersteigt. Sind dem brennbaren Gemische unverbrennliche Stoffe, z. B. Stickstoff, beigemischt, so werden diese mit erhitzt, nehmen also einen Theil der Verbrennungswärme auf und vermindern dadurch die Temperatur, so dass sie, bei viel fremder Beimengung, unter die Entzündungstemperatur sinken kann, und damit die Fortpflanzung der Verbrennung unterbrochen wird. Es kann daher jedes entzündliche Gemisch durch eine hinreichend grosse Beimengung eines indifferenten Stoffes unentzündlich gemacht werden. Sind andererseits keine störenden Beimengungen vorhanden und ist die Verbrennungswärme gross, so kann die Erhitzung weit über die Entzündungstemperatur steigen. Sind dann die Verbrennungsprodukte gas- oder dampfförmig, so findet eine bedeutende, plötzliche Ausdehnung statt, die sich bis zur »Explosion« steigern kann.

Etwas ganz ähnliches findet statt bei den Stoffen, welche durch mechanische Erschütterung, Schlag oder Stoss explodiren. Diese Erscheinung zeigen nur Stoffe, in welchen die Atome in einem mehr oder weniger labilen Gleichgewichte sich befinden, aus dem sie unter Entwickelung von Wärme oder entsprechender Arbeit in eine neue, stabilere Gleichgewichtslage übergehen können. Solche Stoffe sind z. B. die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Stickstoffes, die Salpetersäure-Verbindungen organischer, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender Stoffe u. dergl. m. Entwickeln sie bei der Umsetzung gas- und dampfförmige Produkte und ausserdem viel Wärme, so können sie ebenfalls explosiv wirken.

Der flüssige Chlorstickstoff z. B. zerfällt durch sehr geringfügige Ursachen nach der Gleichung:



$$NCl_3 + NCl_3 = N_2 + Cl_2 + Cl_2 + Cl_2$$

unter ziemlich bedeutender Wärmeentwickelung und demnach starker Ausdehnung seiner gasförmigen Zersetzungsprodukte. Das Nitrat des Glycerins, fälschlich gewöhnlich Nitroglycerin genannt, $C_3H_5(ONO_2)_3$, in welchem $^2/_3$ oder eigentlich $^5/_6$ des Sauerstoffes von dem Stickstoffe gebunden sind, liefert die gas- und dampfförmigen Oxydationsprodukte des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, während der Stickstoff ebenfalls gasförmig entweicht. Diese Umsetzung kann sowohl durch Schlag oder Stoss wie auch durch

Erhitzung hervorgerufen werden. Zündet man das Nitrat im freien Raume an, so brennt es langsam und ruhig ab, indem die gasförmigen Produkte entweichen. Ist es aber so eingeschlossen, dass dies verhindert wird, oder entzündet man es durch einen kräftigen Schlag, so wird ein so heftiger Stoss und Druck erzeugt, dass auch die den unmittelbar getroffenen benachbarten Theilchen sofort mit umgesetzt werden, und sich die Zersetzung explosionsartig verbreitet. Würde der Umsatz nicht mehr Wärme und Arbeit liefern, als zur Weiterverbreitung erforderlich ist, so müsste diese unterbleiben.

Diese Explosionen sind der des Schiesspulvers ganz analog mit dem einzigen Unterschiede, dass in diesem die brennbaren Bestandtheile, Kohle und Schwefel, mit dem sauerstoffhaltigen Salpeter nur mechanisch gemischt und nicht chemisch zu einer Verbindung vereinigt sind.

§ 96. **Dissociation der Gase und Dämpfe.** Eine der einfachsten Formen der hauptsächlich durch die Wirkung der Wärme erzeugten Umsetzungen ist die als »Dissociation« von H. Sainte-Claire-Deville bezeichnete, welche dadurch charakterisirt ist, dass der Zerfall nur so lange dauert, wie seine Ursache wirksam ist, nach dem Aufhören derselben aber die Stoffe wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Solcher Dissociation sind viele Stoffe fähig, doch ist es oft schwierig, dieselbe zu beobachten und nachzuweisen, besonders wenn zu ihrer Erzeugung sehr hohe Wärmegrade erforderlich sind. In manchen Fällen ist sie von einer Aenderung der Farbe begleitet und dadurch wahrnehmbar, so z. B. die Dissociation des farblosen Untersalpetersäuredampfes N_2O_4 zu dem dunkelrothen Dioxyd NO_2. Auch wird sie erkennbar, sobald die Zahl der Molekeln durch die Dissociation geändert wird; denn mit dieser ändert sich auch die Dichtigkeit des Gases oder Dampfes, weil Avogadro's Regel (§ 19) ihre Geltung behält. Durch den erwähnten Zerfall:

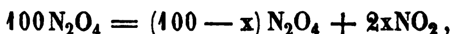


$$N_2O_4 = NO_2 + NO_2$$

wird die Anzahl der Molekeln und in Folge dessen auch das Volumen verdoppelt, die Dichte also auf die Hälfte vermindert. Die Beobachtungen haben nun aber ergeben, dass dies nicht plötzlich, sondern ganz allmählich mit steigender Temperatur geschieht, so dass man den Verlauf der Dissociation, wie A. Naumann gezeigt hat, verfolgen und den Grad derselben aus der Aenderung des Volumens und der Dichte berechnen kann.

Die Dichtigkeit der Verbindung NO_2 gegen Luft ist 1,59, folglich die der nicht dissociirten Verbindung N_2O_4 doppelt so gross, also 3,18. Gemische aus beiden, wie sie durch theilweise Dissociation entstehen, haben zwischen diesen beiden Grenzen liegende Dichtigkeiten, die der kleineren Zahl um so näher

kommen, je weiter die Dissociation fortschreitet. Sind von 100 Theilchen x Theilchen dissociirt, also 100 — x noch nicht zerfallen:



$$100 N_2O_4 = (100 - x) N_2O_4 + 2x NO_2,$$

so haben wir statt 100 jetzt 100 + x Theilchen; folglich ist das Volumen jetzt im Verhältnis von 100 : 100 + x vergrössert und die Dichtigkeit, D, im umgekehrten Verhältnis 100 + x : 100 verkleinert. Wir haben also zur Bestimmung von x, d. i. der Dissociation in Procenten, die Proportion:

$$100 + x : 100 = 3{,}18 : D$$

$$x = 100 \cdot \frac{3.18 - D}{D},$$

wonach für jede beobachtete Dichtigkeit der Procentsatz der Dissociation berechnet werden kann. Es wurde so gefunden:

Temperatur	Dichte D	Dissociation x	Zunahme f. 1° C.
26,7° C.	2,65	19,96%	
35,4	2,53	25,65	0,65%
39,8	2,46	29,23	0,81
49,6	2,27	40,04	1,10
60,2	2,08	52,84	1,21
70,0	1,92	65,67	1,30
80,6	1,80	76,71	1,04
90,0	1,72	84,83	0,88
100,1	1,68	89,23	0,44
111,3	1,65	92,67	0,31
121,5	1,62	96,23	0,35
135,0	1,60	98,69	0,18
154,0	1,58	100	

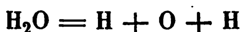
Die durchschnittliche Zunahme der Dissociation für je 1° C. nimmt erst zu, erreicht ein Maximum bei halb vollendeter Dissociation, um dann wieder mehr und mehr abzunehmen, bis bei etwa 140° C. die Dissociation vollendet ist.

Man könnte geneigt sein zu glauben, die Dissociation müsse durch die ganze Masse hindurch plötzlich eintreten, sobald der zu ihrer Erzeugung nöthige Wärmegrad erreicht sei. Dass dies nicht geschieht, findet seine Erklärung darin, dass bei den häufigen, unregelmässigen Zusammenstössen der Theilchen nicht alle gleiche Geschwindigkeit ihrer Bewegung behalten, und folglich, da die Bewegung den Wärmegrad bestimmt, auch nicht alle

gleiche Temperatur haben können. Die heissesten, d. h. die lebhaftest bewegten, werden zuerst, und die am wenigsten mit Wärmebewegung versorgten zuletzt dissociirt werden. Die Temperatur, welche wir messen, ist nur die mittlere, die Durchschnittstemperatur aller Theilchen, von der die einzelnen ziemlich stark abweichen können. Da aber grosse Abweichungen seltener, kleine häufiger vorkommen werden, so wird die Dissociation am lebhaftesten vor sich gehen, wenn die mittlere Temperatur gleich der Zersetzungstemperatur ist. Bei dieser Temperatur sind 50% der ganzen Masse dissociirt. Sie beträgt bei der Untersalpetersäure gegen 60° C.

Ist die Dissociationstemperatur zu hoch, als dass man bei derselben noch genaue Messungen der Dichte vornehmen könnte, so muss man andere Hülfsmittel zu ihrem Nachweis anwenden. Deville hat dies durch sehr sinnreiche Vorrichtungen bewerkstelligt. Durch Diffusion durch poröse Wände vermochte er aus Wasserdampf bei hoher Weissgluth Wasserstoff und Sauerstoff zu trennen, welche sich ohne diese Trennung bei etwas niedrigerer Temperatur wieder vereinigt haben würden. Durch rasche Abkühlung schied er aus dissociirter Kohlensäure und Kohlenoxyd Kohlenstoff, aus Chlorwasserstoff Chlor ab.

Bunsen bewies aus dem Drucke, den explodirendes Knallgas (2 Vol. H_2 auf 1 Vol. O_2) auszuüben vermag, dass die Verbrennung aufhört, sobald durch dieselbe eine Temperatur von gegen 3000° C. erzeugt ist, dass also oberhalb dieser Temperatur Wasserdampf nicht bestehen kann, sondern in seine Elemente zerfällt. Ob dabei seine Molekeln in einzelne Atome zerlegt:



$$H_2O = H + O + H$$

oder Molekeln der Elemente aus ihnen gebildet werden:



$$2H_2O = 2H_2 + O_2,$$

ist zur Zeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

Dagegen weiss man, dass Jodwasserstoff schon bei 440° C. theilweise zu Wasserstoff und Jod dissociirt wird, während der Zerfall von Jodmolekeln, J_2, zu isolirten Atomen erst über 600° beginnt, und der der Wasserstoffmolekeln, H_2, wenn überhaupt, jedenfalls nur bei sehr viel höherer Temperatur stattfindet. Es ist darnach wahrscheinlich, dass Jodwasserstoff bei 400—500° C. nach der Gleichung:



$$HJ + HJ = HH + JJ$$

dissociirt und nicht in isolirte Atome zerlegt wird, also keine einfache Dissociation, sondern ein chemischer Umsatz stattfindet.

Die Dämpfe mancher Flüssigkeiten zeigen bei Temperaturen, welche nahe über dem Siedpunkt liegen, grössere relative Dichtigkeit als bei höheren Wärmegraden. So ist z. B. nach

Cahours der Dampf der Essigsäure bei 250° C. 2,08 mal so schwer wie atmosphärische Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, entsprechend dem durch die Formel $C_2H_4O_2$ dargestellten Molekulargewichte. Bei 125° C. wurde aber die auf Luft bezogene Dichte zu 3,20 gefunden. Man pflegt diese Unregelmässigkeit durch die Annahme zu erklären, dass bei dieser niederen Temperatur der Dampf z. Th. aus grösseren Molekeln, etwa $C_4H_8O_4$ bestehe, die bei stärkerer Erwärmung disociirt werden; ebenso auch durch Verminderung des auf dem Dampfe lastenden Druckes.

Aehnliche Verhältnisse zeigen der Schwefel, das Aluminiumchlorid und viele andere Stoffe.

§ 97. **Dissociation tropfbarer Flüssigkeiten und starrer Körper.** Ganz ähnlich wie im gasförmigen kann auch im tropfbar flüssigen Zustande Dissociation eintreten und zwar sowohl in homogenen wie in gemischten Flüssigkeiten. In ersteren ist sie wahrscheinlich seltener und meist schwieriger nachzuweisen; doch zeigt z. B. die mit steigender Temperatur zunehmende Rothfärbung der bei niederer Temperatur farblosen flüssigen Untersalpetersäure, N_2O_4, dass diese, ebenso wie im gasförmigen, auch im tropfbaren Zustande dissociirt wird zu der rothen Verbindung mit dem nur halb so grossen Molekulargewichte NO_2. Sehr häufig werden tropfbare Flüssigkeiten beim Verdampfen dissociirt und ebenso auch manche feste Körper. Concentrirte Schwefelsäure, H_2SO_4, ist nicht als solche flüchtig, sondern zerfällt bei etwa 325° C. zu Anhydrid und Wasser:



$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3,$$

die sich bei der Abkühlung wieder vereinigen.

Die Verflüchtigung ist also kein eigentliches Sieden und findet daher auch (nach Mendelejeff) unter vermindertem Drucke erst ungefähr bei derselben Temperatur wie unter dem Drucke einer Atmosphäre statt. Kohlensäure H_2CO_3 und schweflige Säure H_2SO_3 zeigen den analogen Zerfall schon bei niederer Temperatur.

Chloralhydrat zerfällt beim Verdampfen:



$$CCl_3\text{-}CO_2H_3 = CCl_3\text{-}COH + H_2O$$

zu Chloral und Wasser, die sich in der Kälte wieder verbinden. Aehnlich verhalten sich die Jodide, Bromide und Chloride mancher tertiärer Alkohole z. B.:



$$C_5H_{11}J = C_5H_{10} + HJ$$

Amyljodid, Amylen.

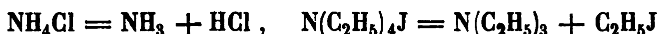
Auch anorganische Chloride, Bromide und Jodide zeigen Dissociation; z. B. Fünffachchlorphosphor:



$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2,$$

während der Fünffachfluorphosphor PF_5 ohne Zersetzung flüchtig ist.

Eine sehr zahlreiche Gruppe von nur unter Dissociation flüchtigen Verbindungen bilden die schon in § 26 erwähnten Salze des Ammoniaks und seiner Substitutionsprodukte. So zerfällt z. B.:



$$NH_4Cl = NH_3 + HCl\,, \quad N(C_2H_5)_4J = N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J$$

Salmiak zu Ammoniak und Chlorwasserstoff, Tetraethylammonium zu Triaethylamin und Jodaethyl, und analog alle entsprechenden Verbindungen.

Auch mit Wasser krystallisirende Salze erleiden Dissociation, indem sie ihr Krystallwasser ganz oder theilweise verlieren, wenn die Spannung des Wasserdampfes in dem sie umgebenden Raume unter ein gewisses Minimum sinkt. Dieses Spannungsminimum ist, wie Andreae gezeigt hat, mit dem Krystallwassergehalte sprungweise veränderlich. Beim Chlorstrontium z. B. bleibt es bei theilweiser Wasserentziehung so lange unverändert, als noch etwas Salz $SrCl_2,6H_2O$ vorhanden bleibt, sinkt aber plötzlich, so bald alles in $SrCl_2,2H_2O$ verwandelt ist.

§ 98. **Dissociation in Lösung.** Noch häufier als in homogenen Stoffen lässt sich die Dissociation in gemischten Flüssigkeiten, in Lösungen beobachten. Manchmal kann man auch hier ihr Eintreten aus einem Wechsel der Farbe erkennen, z. B. wenn ein Wasser enthaltendes Salz dieses unter Aenderung der Farbe ganz oder theilweise verliert (vgl. § 78). So löst sich z. B. das mit Wasser verbundene rothe Kobaltchlorür $CoCl_2,6H_2O$ mit derselben Farbe in Wasser oder wässrigem Weingeist, geht aber beim Erwärmen unter Blaufärbung in ein wasserärmeres oder wasserfreies Salz über. Beim Abkühlen der Lösung bildet sich das rothe Salz zurück.

Auch durch die Krystallisation kann man in manchen Fällen die Dissociation nachweisen. Aus einer Lösung von Natriumsulfat krystallisirt bei niederer Temperatur Glaubersalz $Na_2SO_4, 10H_2O$, über 33° C. dagegen wasserfreies Sulfat Na_2SO_4, und ähnlich verhalten sich andere Salze.

Bei Doppelsalzen und analogen Verbindungen lässt sich die Dissociation wie bei den Gasen durch Diffusion nachweisen. Bringt man z. B. auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Gefässes eine Lösung von Alaun, $K_2SO_4,Al_2(SO_4)_3,24H_2O$, und überlässt das ganze der Ruhe, so findet man, nach Th. Graham's Beobachtung, nach einiger Zeit in den oberen Schichten des Wassers viel mehr Kaliumsulfat, K_2SO_4, und viel weniger Aluminiumsalz, als der Zusammensetzung des Alaunes entspricht. Es haben sich also die beiden einfachen Salze in der Lösung getrennt, das Doppelsalz ist dissociirt. Die Trennung der beiden Bestandtheile geschieht dadurch, dass das Kaliumsulfat erheblich

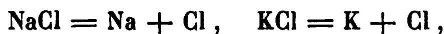
schneller diffundirt als das des Aluminiums und daher diesem vorauseilt; sie ist daher nur in der ersten Zeit wahrzunehmen und gleicht sich später wieder aus. Die meisten sogenannten Doppelsalze zeigen ein ähnliches Verhalten; doch kann man die Dissociation nur dann nachweisen, wenn die Produkte derselben ungleich schnell diffundiren.

§ 99. **Elektrolyse.** Ein sehr kräftiges Mittel zur Trennung der Dissociationsprodukte liefert die Elektricität. Seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts ist bekannt, dass, wenn ein elektrischer Strom durch gewisse Flüssigkeiten geleitet wird, die Bestandtheile derselben von einander getrennt an der Ein- und Austrittsstelle des elektrischen Stromes abgeschieden werden. Diesen Vorgang hat Faraday, der die Hauptgesetze desselben erforschte, als »Elektrolyse«, d. i. Analyse durch Elektricität bezeichnet. Die dieser eigenthümlichen Zersetzung fähigen Stoffe heissen »Elektrolyte« und werden als »Leiter zweiter Klasse«, welche die Elektricität nur unter eigener Zersetzung leiten, von den »Leitern erster Klasse« oder den »metallischen Leitern«, welche die Elektricität durchlassen, ohne zersetzt zu werden, und von den »Nichtleitern« oder »Isolatoren«, welche ihr den Durchgang nicht gestatten, unterschieden. Die Leiter erster Klasse, durch welche man die Elektricität in den Elektrolyten ein und aus ihm austreten lässt, heissen »Elektroden« (von ἡ ὁδός, der Weg), und zwar die stromaufwärts für den Strom der positiven Elektricität gelegene »Anode«, die stromabwärts gelegene »Kathode«. Der Bestandtheil endlich, welcher stromaufwärts geht und an der Anode abgeschieden wird, heisst das »Anion« (τὸ ἀνιὸν), der stromab zur Kathode gehende das »Kation« (τὸ κατιὸν). Beide werden als »Ionen« oder besser als »Ionten« (τὰ ἰόντα) bezeichnet.

Lange Zeit hat man die Elektrolyse als eine durch elektrische Anziehung bewirkte Zerlegung der Elektrolyten angesehen, bis R. Clausius 1857 den Beweis führte, dass die Elektricität nicht die Ursache der Zerlegung, sondern nur der räumlichen Trennung der Bestandtheile der schon durch andere Wirkungen zerlegten Verbindungen sein könne. Denn, wenn die Elektricität die Zerlegung einer durch Affinitätskräfte zusammengehaltenen Verbindung zu bewirken hätte, so könnte die im Leiter wirksame treibende elektrische Kraft so lange keine Zersetzung bewirken, als sie schwächer bliebe als die Affinität; sie müsste aber plötzlich eine sehr lebhafte Zersetzung erzeugen, sobald sie etwas stärker würde als diese. Dies widerspricht aber der Erfahrung, nach welcher schon die geringste Kraft einen Strom erzeugt, dessen Intensität der Kraft proportional zunimmt, und an den Elektroden die Ionten sich ansammeln macht, oder, wie der technische Ausdruck lautet, eine »Polarisation der Elektroden«

erzeugt. Da schon die geringste elektromotorische Kraft diese Wirkung hervorbringt, so kann kein Kraftaufwand zur Zerlegung des Elektrolyten erforderlich, diese muss vielmehr schon vorher bewirkt worden, der Elektrolyt muss bereits dissociirt sein. Diese Dissociation wird denselben Ursprung haben wie jede andre; sie wird entstehen durch die als Wärme den Körpern mitgetheilte lebhafte Bewegung ihrer Theilchen.

Nun ist man in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Arrhenius darauf aufmerksam geworden, dass die Elektrolyte gerade diejenigen Stoffe sind, welche, wie in § 78 dargelegt wurde, Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers erzeugen, welche viel grösser sind, als sie nach dem Gehalte der Lösung an den durch die gebräuchlichen Formeln dargestellten Molekulargewichten sein sollten. Während die meisten Nichtelektrolyte, wenn ihr durch die Formel dargestelltes Molekulargewicht in Grammen abgewogen in einem Liter Wasser gelöst wird, also in sogenannter »Normallösung« den Gefrierpunkt des Wassers auf etwa — 1,8° C. hinabdrücken, so geben z. B. die Haloïdsalze der Alkalien fast die doppelte Erniedrigung, nämlich (s. § 78) NaCl — 3°,5, KCl — 3°,3 u. s. w. Nimmt man nun aber an, diese Stoffe seien ganz oder zum grossen Theile dissociirt:



$$NaCl = Na + Cl\,, \quad KCl = K + Cl\,,$$

so erscheint die Gefrierpunktserniedrigung normal; denn, weil jetzt doppelt so viel Theilchen vorhanden sind, muss sie auch doppelt so gross sein, als bei den nicht dissociirten Stoffen.

Auf den ersten Blick erscheint es nun freilich sehr auffällig, dass gerade diejenigen Stoffe, denen wir wegen der Heftigkeit, mit welcher sie bei ihrer Vereinigung auf einander einwirken, eine grosse gegenseitige Affinität zuzuschreiben gewohnt sind, sehr leicht zerfallen sollen; aber bei näherer Betrachtung ergiebt sich, dass ja gerade diese Stoffe der verschiedensten Umsetzungen leicht fähig, ihre Bestandtheile also nicht so gar fest und unlösbar mit einander verbunden sind. Zudem hat Clausius nicht angenommen, dass, wenn z. B. NaCl zu Na und Cl zerfällt, diese einzelnen Atome nun dauernd isolirt bleiben sollen, sondern vielmehr die Ansicht ausgesprochen, dass sie sich sehr häufig wieder verbinden, nur nicht jedes mit demselben Atome, mit dem es verbunden war, sondern mit immer wieder anderen, die ihm in dem lebhaften Gedränge begegnen. Diese Auffassung erscheint auch heute noch zulässig; sie macht es auch verständlich, warum wir in einer Kochsalzlösung weder freies Chlor, noch freies Natrium nachweisen können, so lange nicht durch die Wirkung der Elektricität diese an den Elektroden angesammelt werden.

§ 100. **Faraday's Gesetz.** Der Uebergang der Elektricität von einer Elektrode durch den Elektrolyten zur anderen erfolgt nach dem von Faraday entdeckten Gesetze, dass für jede durchgehende Elektricitätsmenge eine ganz bestimmte Quantität beider Ionten an den Elektroden abgeschieden wird, so dass nicht nur diese einander, sondern auch der durchgegangenen Elektricität aequivalent sind. Wir müssen daraus schliessen, dass jedes Aequivalentgewicht eines der Ionten eine ganz bestimmte Elektricitätsmenge, nicht mehr und nicht weniger, aufzunehmen und durch den Elektrolyten hindurchzuführen vermag, etwa so, wie ein Schiff eine gewisse Ladung aufnimmt und über den Ocean hinüberbringt. Die positiv geladene Anode giebt positive, die negativ geladene Kathode die aequivalente Menge negativer Elektricität ab. Der Elektrolyt nimmt diese auf, scheidet aber dafür die den Elektricitäten aequivalenten Mengen der Ionten an den Elektroden ab, und zwar an der Anode das elektronegative Anion, z. B. Chlor, und an der Kathode das elektropositive Kation, z. B. das Natrium.

Die Bezeichnung der Ionten als positiv und negativ gründet sich auf die schon in § 37 erwähnte Beobachtung, dass die verschiedenen Stoffe, mit einander in Berührung gebracht, elektrisch werden, und zwar der eine positiv, der andere negativ, und zwar um so stärker, je verschiedener sie ihrer chemischen Natur nach sind; und dass bei der Elektrolyse als Anion stets der bei solcher Berührung negativ, als Kation der bei derselben positiv werdende Theil auftritt. Man hat sich nun die Hypothese gebildet, dass auch in den Verbindungen die mit einander vereinigten Ionten in gleicher Weise geladen seien und auch bei der Dissociation ihre Ladungen behalten. Bei dieser Annahme begreift es sich, dass die positiv geladene Anode auf die negative Ladung des Anions, die negativ geladene Kathode auf die positive des Kations eine Anziehung, auf das ihr gleichartig geladene Ion aber eine Abstossung ausübt, so dass das eine einen Impuls in der einen, das andere in der anderen Richtung erhält. Berührt das angezogene Ion die Elektrode, so gleichen sich die entgegengesetzten Elektricitäten beider aus, und das Ion bleibt unelektrisch zurück. Während nun vorher zwei gleich, z. B. negativ geladene Ionten, etwa zwei Chloratome, der Gleichheit ihrer Elektricitäten wegen, sich abstiessen, können sie sich jetzt zu einer Molekel freien Chlores, Cl_2, vereinigen und als solche an der Anode erscheinen.

Durch diese Abgabe der Elektricitäten an die Elektroden erhält die Flüssigkeit an jeder derselben einen Ueberschuss der entgegengesetzten, also derselben, mit welcher die Elektrode geladen ist, und dieser bewegt sich mit den Ionten durch den Elektrolyten hindurch gegen die andere Elektrode hin. Dabei

ist es aber für den Transport der Elektricität nicht nöthig, dass jedes von einer der Elektroden abgestossene Theilchen bis an die andere gelange. Die Bewegung findet vielmehr überall in der ganzen Ausdehnung des Elektrolyten zwischen den Elektroden gleichzeitig statt, die Kationten gehen überall stromabwärts, die Anionten aufwärts, und zwar so, dass durch jeden Querschnitt der Strombahn stets soviel Elektricität hindurchgeht wie durch jeden anderen in derselben Zeit, nämlich genau soviel wie jede Elektrode abgiebt, bez. aufnimmt.

§ 101. **Beziehung der Leitungsfähigkeit zur Dissociation.** Weil aber die Elektricität nur mit den Ionten und von diesen getragen durch den Elektrolyten hindurch gelangen kann, die nicht zerfallenen Molekeln aber an ihrem Transporte keinen Antheil nehmen, so folgt, dass nur dissociationsfähige Stoffe Elektrolyte sein können, und dass sie um so besser leiten müssen, je weiter die Dissociation fortgeschritten ist. Es hat nun in der That Arrhenius an vielen Beispielen gezeigt, dass alle Elektrolyte die in § 79 besprochene grössere Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer wässrigen Lösung ergeben, also theilweise oder ganz dissociirt sind, und dass ihre Leitungsfähigkeit dem durch den Gefrierpunkt gemessenen Grade der Dissociation proportional ist. Diejenigen Stoffe, welche wie z. B. die Chloride der Alkalien eine beinahe doppelt so grosse Erniedrigung des Gefrierpunktes erzeugen wie bei gleicher Anzahl der Molekeln andere, nicht dissociirbare Stoffe, sind in ihrer mässig verdünnten Lösung fast vollständig zerfallen und leiten daher die Elektricität sehr gut. In concentrirterer Lösung nimmt aber die Leitungsfähigkeit nicht proportional dem Gehalte zu, sondern langsamer, weil hier die Dissociation geringer ist. Berechnet man daher den Antheil, den die einzelnen Molekeln an der Leitung der Elektricität nehmen, indem man die Leitungsfähigkeit durch die Anzahl der in der Volumeinheit (1 Liter) enthaltenen (in Grammen abgewogenen) Aequivalentgewichte dividirt, so erhält man den von Kohlrausch als das »specifische molekulare*) Leitungsvermögen« bezeichneten Quotienten als eine mit Abnahme der Concentration, also mit wachsender Dissociation zunehmende Grösse. Durch dieses Verhalten der Elektrolyte werden die in § 79 gezogenen Folgerungen in ganz vorzüglicher Weise bestätigt.

Durch die Erkenntnis dieses nahen Zusammenhanges zwischen der Dissociation und der elektrolytischen Leitungsfähigkeit findet auch der von F. Kohlrausch aufgestellte Satz seine

*) Der Zusatz »molekular« ist streng genommen nicht richtig, da das specifische Leitungsvermögen nicht auf das Molekular-, sondern auf das Aequivalentgewicht bezogen wird.

Erklärung, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur Gemische elektrolytisch leiten, deren Bestandtheile aber, jeder für sich untersucht, Nichtleiter sind. So leitet z. B. weder reines Wasser H_2O, noch der zu einer Flüssigkeit verdichtete Chlorwasserstoff, HCl, während eine Mischung beider sehr gut leitet, weil in der wässrigen Lösung der Chlorwasserstoff fast vollständig dissociirt wird. In der Glühhitze, wo überhaupt die Neigung zum Zerfall grösser ist, sind dagegen auch viele ungemischte Stoffe Elektrolyte.

§ 102. **Wanderung der Ionten.** Da die positive Elektricität nur durch das Kation, die negative nur durch das Anion übergeführt wird, von beiden aber gleichzeitig an beide Elektroden genau gleiche Mengen abgegeben werden, so möchte man versucht sein zu glauben, es müsste, wie von den Elektricitäten, so auch von jedem Ionten durch jeden Querschnitt der Strombahn gleichzeitig stets die gleiche Menge hindurch treten. Dies ist aber, wie Hittorf gezeigt hat, durchaus nicht der Fall und braucht darum nicht der Fall zu sein, weil es für den Transport der Elektricität gleichgültig ist, ob eine Anzahl positiver Ionten nach der einen, oder eine gleiche Anzahl negativer nach der entgegengesetzten Seite sich bewegt. Ein Mangel der einen Art kann daher durch einen Ueberschuss der anderen ausgeglichen werden. Der Summe beider übertretenden Mengen proportional aber geschieht die Fortschaffung der Electricität; es ist also dieser Summe die elektrolytische Leitungsfähigkeit proportional und liefert demnach ein Maass für dieselbe.

Das Verhältnis der beiden einzelnen Geschwindigkeiten lässt sich aber ebenfalls bestimmen. Man hat nur nöthig, nachdem die Elektrolyse einige Zeit gedauert hat, durch eine Analyse der an den Elektroden befindlichen Theile der Flüssigkeit zu bestimmen, wie viel vom einen und wie viel vom anderen Ion durch den mittleren, noch unverändert gebliebenen Theil der Flüssigkeit hindurchgegangen ist. Solche Bestimmungen hat Hittorf in grosser Zahl ausgeführt und gefunden, dass die »Wanderung der Ionten« (Iontum migratio), wie er den Vorgang genannt hat, mit sehr ungleicher Geschwindigkeit geschieht. Wanderten Anion und Kation gleich schnell, so müsste, während je 1 Aequivalent beider an den Elektroden abgeschieden wird, von jedem ein halbes Aequivalentgewicht durch die mittlere Schicht des Elektrolyten passirt sein; denn bei vollkommener Symmetrie des Vorganges rührt die eine Hälfte der an die Kathode abgegebenen positiven Elektricitäten von positiven Ionten her, die von der Seite der Anode kommen, die andre Hälfte aber wird dadurch frei, dass negative Ionten von der Kathode weg gegen die Anode wandern. So geschieht es, nach Hittorf's Versuchen, in der That bei einzelnen Elektrolyten, z. B. in einer

mässig verdünnten Lösung von Chlorkalium, KCl. Während an der Kathode ein Aequivalent K = 39,03 und an der Anode die aequivalente Menge Cl = 35,37 unter Abgabe ihrer Elektricität abgeschieden werden, geht je die Hälfte dieser Quantitäten von der einen Hälfte der Lösung zur anderen über. Denken wir uns nun aber den Fall, dass z. B. das Kation eines Elektrolyten ganz oder doch nahezu unbeweglich sei, so kann gleichwohl elektrolytische Leitung und Zersetzung stattfinden; aber der Transport der Elektricität fällt hier allein dem Anion zu, von dem daher ein ganzes Aequivalent von der Seite der Kathode zur Anode wandern muss, so dass der Verlust an Anion lediglich von dem an der Kathode befindlichen Theile der Flüssigkeit getragen wird, während der der Anode benachbarte den Verlust, den er durch die Abscheidung des Anions erleidet, durch die Zuwanderung vollkommen ersetzt bekommt. Da ausserdem an der Kathode auch 1 Aeq. des Kations abgeschieden wird, so ist ersichtlich, dass der ganze Aufwand von dem die Kathode umgebenden Theile des Elektrolyten getragen wird. Die Flüssigkeit wird hier sehr stark verdünnt, während in allen übrigen Theilen die Concentration unverändert bleibt. Das Umgekehrte würde stattfinden, wenn nur das Kation beweglich wäre. Diese ganz extremen Fälle sind nun freilich noch nicht zur Beobachtung gekommen; aber zwischen ihnen und dem erst betrachteten liegen alle, die bisher untersucht wurden.

Hittorf hat die Zahl, welche angiebt, welcher Bruchtheil eines Aequivalentes eines Ionten von der einen zur anderen Elektrode in der Zeit geführt wird, während welcher gerade ein Aequivalent beider an den Elektroden frei wird, die »Ueberführungszahl« genannt und mit n bezeichnet. Während z. B. aus einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem Kupfervitriol, $CuSO_4$, $5H_2O$, in 5,75 Th. Wasser 0,2955 g Kupfer auf die Kathode niedergeschlagen wurden, passirten nur 0,0843 g desselben von der Seite der Anode zur Kathode durch die zwischen beiden befindliche noch unveränderte Schicht der Flüssigkeit. Es ist also hier:

$$\frac{0,0843}{0,2955} = 0,285 = n \text{ für Cu.}$$

Statt eines halben Aequivalentes Metall ist also nur wenig mehr als ein Viertel durch den unveränderten Querschnitt der Strombahn gegangen. Da aber in diesem nirgends die freien Ionten, sondern stets das neutrale Salz, also beide Ionten in aequivalentem Verhältnis gefunden werden, so folgt, dass um so mehr des Anions SO_4 stromaufwärts gewandert sein muss, und zwar:

$$1 - n = 1 - 0,285 = 0,715 \text{ Aeq. } SO_4.$$

Die Ueberführungszahlen beider Ionten ergänzen sich stets zur Einheit. Sie sind nicht ganz unveränderlich, sondern wechseln etwas, z. Th. ziemlich stark, mit der Concentration. So ändert sich z. B. die Ueberführungszahl des Bromes im Bromkalium, KBr, wenn 1 Theil dieses Salzes in 2,36 Th. oder in 116,5 Th. Wasser gelöst wird, von 0,493 auf 0,546, und entsprechend verkleinert sich die des Kaliums von 0,507 auf 0,454. In der verdünnteren Lösung ist also die Geschwindigkeit des Bromes im Verhältnis zu der des Kaliums etwas vergrössert.

§ 103. **Geschwindigkeiten der Ionten.** Mit Hülfe der Ueberführungszahlen und der ebenfalls experimentell bestimmten Leitungsfähigkeiten der Lösungen hat F. Kohlrausch die Geschwindigkeiten der einzelnen Ionten berechnet. Das elektrische Leitungsvermögen der Körper hängt bekanntlich, ausser von ihrer stofflichen Natur, von ihren Dimensionen und von der Temperatur ab; es ist nach dem Ohm'schen Gesetze proportional dem Querschnitte und umgekehrt proportional der Länge der Strombahn; mit steigender Temperatur wächst es bei den »elektrolytisch« (unter Zersetzung) leitenden; es nimmt ab bei den »metallisch« (ohne Zersetzung) leitenden Stoffen. Lassen wir aber Dimensionen und Temperatur ungeändert, d. h. vergleichen wir bei gleicher Temperatur genau gleichgestaltete Leiter, also Flüssigkeiten in genau gleich weiten und gleich langen Gefässen, so erlauben uns die Beobachtungen, die Abhängigkeit des Leitungsvermögens der Elektrolyte von der Qualität und Quantität ihrer Bestandtheile zu bestimmen.

Da reines Wasser nicht leitet, so hängt die Leitungsfähigkeit einer wässrigen Lösung wesentlich von der Natur und der Menge der gelösten Stoffe ab; und zwar wird sie nicht durch die Gesammtmenge, sondern nur durch den dissociirten Theil derselben bestimmt (vgl. § 101). Berechnet man für eine solche Lösung das specifische molekulare Leitungsvermögen, so erhält man eine Grösse, welche nicht nur von der Anzahl der in Lösung gebrachten Molekeln, sondern auch von dem Grade ihrer Dissociation abhängig ist. Da letztere erst bei unendlich grosser Verdünnung vollständig zu werden pflegt, so sollte man streng genommen nur unendlich weit verdünnte Lösungen vergleichen, was seine grossen Schwierigkeiten hat. Man kann aber diese vermeiden, wenn man nur solche Lösungen mit einander vergleicht, welche im gleichen Volumen nicht nur gleich viel Molekeln, sondern diese auch in gleichem Grade dissociirt enthalten. Ist dies wenigstens angenähert der Fall, enthalten also beide in gleichen Räumen gleichviel Ionten, so können die Unterschiede ihrer specifischen Leitungsfähigkeiten nur noch von den verschiedenen Beweglichkeiten der Ionten herrühren und sind daher ein Maass für diese.

Das specifische Leitungsvermögen λ lässt sich darstellen als die Summe zweier Grössen, deren eine, u, der Geschwindigkeit des Kations, die andere, v, der des Anions proportional ist, also:

$$\lambda = u + v.$$

Da aber das Verhältnis beider Theile durch die Ueberführungszahl:

$$u : v = 1 - n : n$$

ausgedrückt werden kann, wo n die Ueberführungszanl des Anions bezeichnet, so haben wir zwei Gleichungen zur Bestimmung der beiden Unbekannten u und v und erhalten aus denselben:

$$u = (1 - n)\lambda, \qquad v = n \cdot \lambda.$$

Berechnet man mittelst dieser Ausdrücke die Geschwindigkeiten eines und desselben Ions aus den Leitungsfähigkeiten seiner verschiedenen Verbindungen, so erhält man, wie Kohlrausch gezeigt hat, gut übereinstimmende Werthe, so lange man nur die Salze einbasischer Säuren mit einander vergleicht. In nachstehender Tafel sind die von Kohlrausch berechneten Geschwindigkeiten der Ionten zusammengestellt, ausgedrückt nach einem willkürlichen Maasse, indem die Werthe von λ durch den zehnmillionsten Theil der Leitungsfähigkeit des Quecksilbers gemessen oder diese = 10^7 gesetzt wurde.

Kationten	$u \cdot 10^7$	Anionten	$v \cdot 10^7$
H = 1	272	OH = 16,96	143
Li = 7	24	F = 19,06	30
Na = 23,0	32	Cl = 35,37	54
K = 39,0	52	Br = 79,76	53
NH_4 = 18,01	50	J = 126,54	55
Ag = 107,66	42	CN = 25,98	50
½Mg = 12,15	26	NO_3 = 61,89	48
½Ca = 19,95	26	ClO_3 = 83,25	42
½Sr = 43,65	28	$C_2H_3O_2$ = 58,86	26
½Ba = 68,45	30		
½Cu = 31,59	29		
½Zn = 32,55	24		

Rechnet man diese Geschwindigkeiten auf absolutes Maass um, so ergiebt sich, dass selbst unter dem Einflusse starker elektromotorischer Kräfte die Geschwindigkeiten sehr klein sind, die Theilchen sich in der Sekunde nur einige Hundertel oder Zehntel Millimeter weit bewegen, also mit einer nur »schneckenartigen« Geschwindigkeit. Sie müssen also bei ihrer Bewegung auf sehr grosse Widerstände treffen.

§ 104. Beziehung der elektrolytischen Leitung zur Diffusion. Die nahe Beziehung der elektrolytischen Leitung zur Beweglichkeit der Theilchen geht auch daraus hervor, dass auch die ohne die Mithülfe der Elektricität stattfindenden Bewegungen entsprechende Verhältnisse zeigen. J. H. Long hat experimentell nachgewiesen, dass die Geschwindigkeiten, mit welchen verschiedene Salze analoger Zusammensetzung in reines Wasser diffundiren, unter einander in ungefähr demselben Verhältnisse stehen, wie ihre elektrolytischen Leitungsfähigkeiten, so dass das schneller diffundirende auch das besser leitende ist. Es gilt dies nicht ganz allgemein, sondern nur innerhalb gewisser Gruppen ähnlicher Verbindungen, weil in verschiedenen Gruppen die Dissociation verschieden gross ist, und die unzerlegten Molekeln anders diffundiren als die Ionten.

Dass viele Salze wirklich in Ionten zerlegt und nicht oder nur zum kleineren Theile unzersetzt diffundiren, geht ebenfalls aus Long's Beobachtungen hervor; denn bei der Vergleichung solcher Salze, welche, wie z. B. die Chloride, dasselbe Anion enthalten, ergab sich, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Ueberführungszahl des Anions umgekehrt proportional ist; bei der Vergleichung von Salzen mit gleichem Kation aber, z. B. von Kaliumsalzen, zeigte sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Ueberführungszahl des Anions direkt proportional. Dies heisst nichts anderes, als dass von zwei Salzen, denen ein Ion gemeinsam ist, dasjenige schneller diffundirt, dessen zweites Ion eine grössere Beweglichkeit besitzt als das des anderen Salzes. Die Diffusionsgeschwindigkeit erscheint darnach als die Summe der Geschwindigkeiten der Ionten.

§ 105. Antheil der Ionten an der Erzeugung galvanischer Ströme. Die nahe Beziehung der elektrolytischen Ionten zur Bewegung der Elektricität zeigt sich auch darin, dass bei der Berührung ungleich concentrirter Lösungen von Elektrolyten zugleich mit der den Concentrationsunterschied ausgleichenden Diffusion galvanische Ströme entstehen, deren Intensitäten zu den Geschwindigkeiten der Ionten in gesetzmässiger, theoretisch wie experimentell nachgewiesener Beziehung stehen.

Auch die gewöhnlichen galvanischen Ströme, welche bei der Berührung zweier oder mehrer Metalle mit einander und mit einem oder mehren Elektrolyten entstehen, scheinen ihren Ursprung den durch Dissociation entstandenen isolirt beweglichen Ionten zu danken. Die chemische Affinität der Metalle zu den Anionten übt auf diese eine Anziehung aus. Durch Anlagerung derselben an das Metall und Abgabe ihrer negativen Elektricität an dasselbe wird es so weit negativ geladen, bis seine negative Elektricitätsladung gross genug ist, um weitere Annäherung von Anionten zu hindern. Die Stärke dieser negativen Ladung wird um so grösser werden, je grösser die Affinität des Metalles zum

Anion ist. Tauchen nun zwei Metalle, z. B. Kupfer und Zink, in dieselbe Flüssigkeit, so wird das mit der stärkeren Affinität begabte, also z. B. das Zink, stärker negativ geladen werden als das andere, das Kupfer. Bringt man nun beide Metalle mit einander in metallisch leitende Verbindung, so wird das stärker geladene Zink dem Kupfer von seiner negativen Elektricität abgeben oder von ihm positive erhalten. Dadurch wird das Gleichgewicht an der Grenze beider Metalle und des Elektrolyten gestört; die geschwächte negative Ladung des Zinkes lässt wieder mehr Anionten heran, die verstärkte negative des Kupfers stösst Anionten ab und zieht dafür Kationten mit ihrer positiven Ladung heran. Dazu kommt noch hinzu, dass auch an der Berührungsstelle beider Metalle eine der Ladung durch die Ionten entgegengesetzte Vertheilung der Elektricität entsteht. Gleichgewicht kann nun zunächst nicht eintreten, so lange beide Metalle mit einander und mit dem Elektrolyten in Berührung bleiben. Indem aber die Ionten sich an den Metallen mehr und mehr anhäufen und diese bedecken, und zwar die negativen Anionten an dem einen, die positiven Kationten an dem anderen, treten diese an die Stelle der Metalle und kehren damit das Spiel völlig um; denn das positive Kation zieht negative Anionten an und umgekehrt. Diese Vertheilung der Ionten, welche einen dem ursprünglichen entgegengesetzt gerichteten Strom erzeugt, wird als »galvanische Polarisation« bezeichnet.

Um einen dauernden galvanischen Strom zu erhalten, muss man daher die an den Elektroden abgeschiedenen Ionten beseitigen oder sonst unschädlich machen, was man durch eine passende Wahl des Elektrolyten erreichen kann. Dadurch erhält man die »constanten galvanischen Elemente«. In dem ältesten derselben, dem Daniell'schen, ist das Kupfer mit Kupfervitriollösung, Cu,SO_4, umgeben, und durch eine poröse Wand von dieser geschieden, umgiebt verdünnte Schwefelsäure, H_2,SO_4, das Zink. Indem nun das Zink die Anionten SO_4 um sich sammelt und die Kationten H_2 abstösst, lädt es sich mit negativer Elektricität, welche sich über das Kupfer verbreitet und um dieses die positiven Kationten Cu sammelt, während ohne die Berührung mit dem Zink das Kupfer sich ebenfalls mit Anionten, SO_4, umgeben würde. Der Niederschlag von Kupfer auf das Kupfer lässt aber dessen Substanz ungeändert, und ebenso bleibt auch das Zink frei von stofflicher Veränderung, weil es mit SO_4 Sulfat, $ZnSO_4$, bildet, das sich im Wasser auflöst.

So bleibt die Combination nahezu unverändert, so lange noch Zink, Säure und Kupfersalz vorhanden sind.

Nach dieser in neuerer Zeit von L. Sohncke mit Benutzung älterer Vorstellungen einheitlich ausgebildeten Anschauung ist

also die Quelle des elektrischen Stromes, über die so lange gestritten wurde, weder in der Berührung der Metalle, noch in dem chemischen Angriff des einen derselben, sondern in dem dissociirten Zustande des oder der mit den Metallen in Berührung gebrachten Elektrolyten zu suchen. Dem entspricht es, dass, nach F. Kohlrausch, einfache, ungemischte Flüssigkeiten in der Regel keine Elektrolyte sind und daher auch keinen Strom erregen, ausser bei sehr hoher Temperatur im geschmolzenen Zustande. Denn zum Wesen des Elektrolyten gehört die Dissociation, die erst eintritt bei der Mischung mit anderen Flüssigkeiten oder in hohen Wärmegraden.

Dass z. B. die schon in § 101 erwähnte wässrige Salzsäure zum grössten Theile dissociirt ist, kann auch aus der bedeutenden Erniedrigung des Gefrierpunktes (s. § 78) gefolgert werden; doch ist die Art der Dissociation in diesem Falle nicht sicher zu bestimmen; denn die Elektrolyte der concentrirten Lösung liefert die Ionten H und Cl, die der verdünnten aber 2H und O. Wahrscheinlich ist demnach in ersterer nur HCl dissociirt zu H und Cl, in letzterer aber die von Julius Thomsen angenommene Verbindung $HCl + H_2O = H_3ClO$ enthalten, welche in die Ionten H und H_2ClO zerfällt, deren letzteres an der Anode wieder HCl und O liefert:



$$2H_2ClO = H_3ClO + HCl + O\,.$$

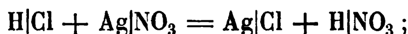
§ 106. **Dissociation als Vorbedingung des chemischen Umsatzes.** Die Dissociation scheint, wenn auch nicht in allen, so doch in den meisten Fällen die Vorbedingung des chemischen Umsatzes zu sein; denn gerade die in hohem Grade dissociationsfähigen Elektrolyte sind die zu Umsetzungen am meisten geneigten Stoffe. Diese ihre Umsetzungsfähigkeit hört aber auf, sobald die Möglichkeit der Dissociation aufgehoben wird. Wasserfreier, durch Druck und Kälte verdichteter Chlorwasserstoff greift Metalle nicht an, die von wässriger Salzsäure leicht aufgelöst werden.

Dieses zunächst ganz auffällige Verhalten wird begreiflich durch die Erwägung, dass der reine unvermischte Chlorwasserstoff, HCl, nicht wohl dissociirt sein und bleiben kann, weil jedes seiner Ionten gleich wieder auf ein anderes trifft, von dem es gebunden wird, während in der wässrigen Lösung beide wenigstens zeitweilig durch das Wasser getrennt werden.

Sehr auffällig ist die Verschiedenheit im Verhalten mancher Elemente, je nachdem sie sich in Elektrolyten oder in nicht leitenden, d. h. nicht dissociirbaren Verbindungen befinden. So sind z. B. Chlor, Brom oder Jod nur dann durch Silberlösung aus ihren Verbindungen abzuscheiden, wenn diese dissociationsfähig und jene Salzbildner ihre Ionten sind. Die meisten organischen Verbindungen, welche diese Elemente enthalten, sind

theils gar nicht oder erst in höherer Temperatur, theils nur so dissociirbar, dass die Salzbildner, Cl, Br, J, nicht als Ionten auftreten. Dem entsprechend ist auch ihr Chlor, Brom oder Jod des Umsatzes mit Silbernitrat theils gar nicht, theils nur schwierig fähig; und ähnliche Unterschiede zeigen auch andere Verbindungen dieser und anderer Elemente. Auch das Chlor der Chlorate und Perchlorate, deren Kationten Metalle, deren Anionten aber ClO_3 und ClO_4 sind, geben bekanntlich in Lösung kein Chlorsilber, sondern zunächst Chlorat und Perchlorat, aus deren Zersetzung erst das Chlorid hervorgehen kann. Ebenso geben die Sulfate, deren Anion SO_4 ist, im regelrechten Gange der Dinge nur wieder Sulfate mit demselben Anion, und entsprechend verhalten sich andre Salze und salzartige Stoffe. Abweichende Umsetzungen treten erst ein, nachdem durch irgend welche Einflüsse, besonders durch die Wärme oder die Einwirkung anderer Stoffe, die Dissociationsspaltung und damit die Ionten verändert werden.

Kennt man daher aus dem Studium einer Reihe seiner Umsetzungen die Ionten eines dissociationsfähigen Stoffes mit einiger Sicherheit, so kann man die meisten seiner Umsetzungen voraussagen, da sich immer nur wieder Combinationen seiner Ionten mit denen anderer Stoffe bilden. Hierauf beruht das längst bekannte, als »Erhaltung des Typus« bezeichnete Grundgesetz, nach welchem in der Regel die vor und nach einem Umsatze vorhandenen Stoffe denselben Typen angehören, d. h. Verbindungen analoger Zusammensetzung darstellen. So pflegt aus einer Säure und einem Salz wieder ein Salz und eine Säure zu entstehen, z. B.:



$$H|Cl + Ag|NO_3 = Ag|Cl + H|NO_3\,;$$

aus einem Sulfat und einem Nitrat wird wieder beides, wenn auch mit vertauschtem Metall:



$$K_2|SO_4 + Ba|(NO_3)_2 = Ba|SO_4 + 2(K|NO_3)\,;$$

ein Hydrat und ein Salz liefert wieder Hydrat und Salz:



$$Ba|(OH)_2 + Mg|(NO_3)_2 = Mg|(OH)_2 + Ba|(NO_3)_2$$

u. s. f. Wahrscheinlich geschieht der Umsatz auch in den Fällen, in welchen sein Endergebnis diesen Regeln nicht entspricht, zunächst doch denselben gemäss, wird aber durch die Unbeständigkeit der zuerst entstehenden Verbindungen nachträglich abgeändert. So sollte z. B. Kupfervitriol mit Jodkalium geben:



$$2(K|J) + Cu|SO_4 = Cu|J_2 + K_2|SO_4\,.$$

Wegen Unbeständigkeit des Kupferjodides giebt dies aber Jodür:



$$2(Cu|J_2) = Cu_2|J_2 + J_2\,.$$

Ebenso sollte aus Kalihydrat und Silbernitrat entstehen:



$$K|OH + Ag|NO_3 = Ag|OH + K|NO_3;$$

allein das Silberhydrat ist unbeständig und liefert Oxyd und Wasser:



$$2(Ag|OH) = Ag_2|O + HOH$$

und so in vielen anderen Fällen, in denen der »Typus« nicht erhalten bleibt.

Es scheint für den Eintritt eines Umsatzes zu genügen, dass wenigstens einer der vorhandenen Stoffe dissociationsfähig sei, auch wenn es die anderen nicht sind. So erleiden z. B. Kohlenwasserstoffe, wie das Benzol, C_6H_6, und andre, für sich bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Dissociation. Bringt man sie aber mit leicht dissociirbaren Stoffen zusammen, so wirken deren Ionten lebhaft ein. So giebt z. B. Chlor den Umsatz:



$$C_6H_6 + Cl|Cl = C_6H_5Cl + HCl$$

Benzol + Chlor = Chlorbenzol + Chlorwasserstoff,

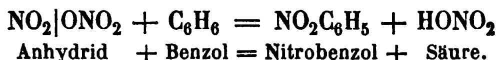
der noch viel leichter eintritt, wenn man statt des Chlores das sehr leicht zerfallende Chlorjod JCl anwendet.

Wahrscheinlich ähnlich, doch weniger einfach und wohl nicht durch die gewöhnlichen Ionten verläuft die Nitrirung. Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Benzol in der Kälte nicht ein, wohl aber die concentrirte, welche leicht zerfällt zu Anhydrid und Wasser:



$$2HONO_2 = HOH + N_2O_5.$$

Das Anhydrid aber giebt mit Benzol:



$$NO_2|ONO_2 + C_6H_6 = NO_2C_6H_5 + HONO_2$$

Anhydrid + Benzol = Nitrobenzol + Säure.

Die Richtigkeit dieser Umsetzungsgleichung scheint dadurch bestätigt zu werden, dass die Nitrirung aufhört, lange bevor alle Salpetersäure verbraucht ist.

Wenn aber keiner der Stoffe dissociationsfähig ist, so tritt meist keine Reaction ein, oder es bedarf zur Einleitung derselben einer Erhöhung der Temperatur, welche die Dissociation erleichtert oder geradezu bewirkt.

Freier Sauerstoff, O_2, scheint wenig dissociationsfähig zu sein, da er die meisten Stoffe erst bei erhöhter Temperatur oxydirt. Durch den Einfluss der Elektricität dissociirt, bildet er das ausserodentlich leicht dissociirbare Ozon, wahrscheinlich O_3, das bekanntlich ungemein oxydirend wirkt.

Sehr beachtenswerth ist, dass manche Stoffe, wie z. B. Phosphor, durch reinen Sauerstoff weniger leicht oxydirt werden als durch den mit viel Stickstoff gemischten der atmosphärischen Luft oder auch durch den ungemischten, nur vermittelst der

Luftpumpe verdünnten Sauerstoff. Da der Phosphor bei der langsamen Oxydation im Dunkeln leuchtet, so lässt sich der Vorgang leicht beobachten.

Während im reinen Sauerstoff bei 20° C. und einem Drucke von 0,76^m kein Leuchten beobachtet wird, tritt dieses bei allmählicher Verdünnung des Sauerstoffes hervor und wird sehr lebhaft, wenn der Druck auf 0,15^m, also auf etwa $1/_5$ Atmosphäre gefallen ist. Wahrscheinlich beruht auch dieses merkwürdige Verhalten wenigstens zum Theile darauf, dass die Verdünnung die Dissociation der Sauerstofftheilchen begünstigt.

§ 107. **Der zeitliche Verlauf des Umsatzes.** Jeder chemische Umsatz braucht zu seiner Vollendung eine gewisse Zeit, die aber sehr verschieden sein kann, je nach der Natur der wirkenden Stoffe, ihrer Quantität und den Umständen, unter welchen sie zusammentreffen. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes ist bisher erst in einer verhältnismässig nicht grossen Zahl von Fällen genauer untersucht und in seiner Abhängigkeit von den verschiedenen Verhältnissen, unter denen er stattfindet, erforscht worden. In den meisten Fällen liegen die Verhältnisse so verwickelt, dass es sehr schwer hält, die einzelnen Einflüsse von einander zu sondern und getrennt zu bestimmen. Doch weiss man aus zahlreichen Beobachtungen, dass ausser der Qualität auch die Quantität, die Masse der wirksamen Stoffe wesentlichen Einfluss übt, ferner ihr Aggregatzustand und ebenso der der Umsetzungsprodukte, ausserdem Temperatur und Druck, die Gegenwart fremder, am Umsatze nicht betheiligter Stoffe, der Lösungs- und Verdünnungsmittel u. a. m. Der Einfluss der Masse, der Löslichkeit und Flüchtigkeit ist schon vor hundert Jahren von Claude Louis Berthollet eingehender Untersuchung unterzogen worden; aber erst in neuerer Zeit hat sein Streben die verdiente Anerkennung gefunden und ist mit neuen Hülfsmitteln wieder aufgenommen und gefördert worden.

§ 108. **Einfacher Umsatz.** Der einfachste Fall ist der, dass von mehren wirksamen Stoffen nur einer einen Umsatz erleidet. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn Rohrzucker (Rübenzucker) unter dem Einflusse verdünnter Säure*) »invertirt« d. h. in Traubenzucker und Fruchtzucker, Dextrose und Laevulose verwandelt wird, deren Gemisch die Ebene des polarisirten Lichtes nach der entgegengesetzten Seite (nach links) dreht. Dieser durch die Gleichung:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Rohrzucker — Traubenzucker — Fruchtzucker

*) Von der Theilnahme des Wassers an diesem Umsatze können wir hier absehen und ebenso von der der Säure, deren Menge ungeändert bleibt.

dargestellte Vorgang ist von Wilhelmy, später von W. Ostwald u. A. seinem Verlaufe nach untersucht worden. Wird eine bestimmte Menge des Zuckers in wässriger Lösung mit einer bestimmten Menge invertirender Säure gemischt, so wird in jedem Augenblicke eine der noch unzersetzt vorhandenen Zuckermenge proportionale Menge umgesetzt. Bezeichnen wir mit A die ursprüngliche, mit x die in der seit der Mischung verflossenen Zeit t umgesetzte Zuckermenge, so ist die in dem unendlich kleinen Zeitintervall dt umgesetzte Menge dx proportional der noch vorhandenen nicht umgesetzten Quantiät (A — x). Wir haben also die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - x)\,, \quad \frac{dx}{A - x} = K \cdot dt\,,$$

wo K eine constante, oder wenigstens hier unveränderliche Grösse bezeichnet. Für die bis zum Zeitpunkte t umgesetzte Menge x erhalten wir durch Integration der Gleichung den Ausdruck:

$$-\log.\ \mathrm{nat.}\ (A - x) = K \cdot t + \mathrm{const.}$$

Zählen wir t vom Augenblicke der Mischung, so wird für $t = 0$ auch $x = 0$, folglich die Integrationsconstante:

$$-\log.\ \mathrm{nat.}\ A = \mathrm{const.},$$

mithin:

$$\log.\ \mathrm{nat.}\ \frac{A}{(A - x)} = K \cdot t$$

und daraus:

$$\frac{A}{A - x} = e^{K \cdot t}$$

$$x = A\left(1 - \frac{1}{e^{K \cdot t}}\right) = (1 - e^{-K \cdot t})\,,$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmensystems $e = 2{,}71828 \cdots$ bezeichnet.

Diese Gleichungen sind auf ihre Richtigkeit in der Regel so geprüft worden, dass man aus den experimentell bestimmten Werthen von x die Grösse log. nat. $\frac{A}{A - x}$ berechnete und durch die zugehörigen Werthe von t dividirte. Es ergab sich die Grösse:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \log.\ \mathrm{nat.}\ \frac{A}{A - x}$$

in der That constant, wie es die Theorie voraussetzt. Die in jedem Augenblicke umgesetzte Menge des Zuckers ist also der noch vorhandenen nicht umgesetzten

Menge proportional; von dieser wird in gleicher Zeit stets der gleiche Bruchtheil umgesetzt.

Die hier unveränderliche Grösse K ist aber nicht absolut constant, ändert sich vielmehr sowohl mit der Natur und der Menge der invertirenden Säure wie auch mit der Quantität des in einem bestimmten Volumen der Lösung enthaltenen Zuckers, also mit der Concentration der Lösung. Eine Aenderung der Masse der Säure ist aber von viel grösserem Einfluss als eine Aenderung der Quantität des Zuckers. Nach Versuchen von Ostwald brachte Verzehnfachung des Zuckers bei gleichbleibender Salzsäure nur eine Vergrösserung von K um ungefähr die Hälfte seines Werthes zu Stande. Eine Vermehrung der Säure bei gleichbleibendem Zucker wirkt verschieden, je nachdem es sich um eine starke, leicht dissociirbare, oder um eine schwache, weniger zur Dissociation geneigte Säure handelt.

Bei den starken Säuren wie Salpetersäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, ist die invertirende Wirkung ungefähr der vorhandenen Säuremenge proportional, nimmt jedoch mit zunehmender Verdünnung etwas stärker ab, als der Verdünnung entsprechen würde. Bei den schwächeren organischen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, nimmt die Wirkung langsamer ab, als die Verdünnung zunimmt, so dass die verdünntere Säure verhältnismässig viel stärker wirkt, ohne Zweifel weil sie stärker dissociirt ist.

Nach derselben Wilhelmy'schen Formel, also proportional der in jedem Augenblicke noch übrigen nicht umgesetzten Masse, verlaufen auch noch andre Umsetzungen, so nach Harcourt und Esson die Reduction der Uebermangansäure durch einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure, ebenso die Reduction von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodwasserstoff; ferner nach Ostwald die sogenannte Verseifung in Wasser löslicher Ester, z. B. Methylacetat, durch verdünnte Säuren, ein Vorgang, welcher der Inversion des Zuckers ohne Zweifel analog ist, indem der Ester dabei unter Aufnahme von Wasser in Alkohol und Säure zerfällt. Nach der logarithmischen Formel geschieht nach van't Hoff auch der Ersatz von Cl oder Br in organischen Verbindungen durch Hydroxyl OH, mit oder ohne nachfolgende Abspaltung von Wasser; und ebenso noch manche andre Umsetzungen.

§ 109. **Doppelter Umsatz.** Etwas weniger einfach gestaltet sich der Umsatz, wenn zwei Stoffe in demselben verändert werden. Streng genommen ist dies auch bei einigen der im vorigen § besprochenen Vorgänge der Fall, sofern sich das Wasser an dem Umsatze betheiligt. Sein Einfluss wird aber darum verdeckt, weil die z. B. bei der Inversion des Zuckers aufgenommene Menge die grosse Masse des vorhandenen Wassers kaum verändert. Aehnlich ist es bei der Reduction der

Uebermangansäure und des Wasserstoffsuperoxydes durch so grosse Ueberschüsse der Reductionsmittel, dass deren Aenderung nicht in Betracht kommt.

Sind zwei an dem Umsatze theilnehmende Stoffe in Lösung, so ist es zweckmässig, ihre Masse nach Aequivalentgewichten, d. h. nach der Anzahl derjenigen Quantitäten zu zählen, welche sich mit einander umsetzen. Ist A die ursprüngliche Anzahl der Aequivalente des einen, B die des anderen Stoffes und x die Anzahl der von jedem von beiden nach Verfluss der Zeit t umgesetzten Aequivalente, so wird unter der schon gemachten Voraussetzung, dass der Umsatz stets der noch vorhandenen umsatzfähigen Masse proportional sei, die Differentialgleichung des Vorganges:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B - x) \, ; \quad \frac{dx}{(A - x)(B - x)} = K \cdot dt \, .$$

Für aequivalente Mengen beider Stoffe, also für $A = B$, nimmt diese Gleichung die Gestalt:

$$\frac{dx}{(A - x)^2} = K \cdot dt$$

an und giebt integrirt, wenn wieder für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, den Ausdruck:

$$\frac{x}{A - x} = A \cdot K \cdot t \, ,$$

welcher aussagt, dass das Verhältnis der umgesetzten zur noch nicht umgesetzten Menge der Zeit proportional veränderlich ist. Lange Zeit war kein einziger wirklich beobachteter Fall bekannt, der dieser Regel entsprochen hätte, bis Hood dieselbe für die Oxydation von Eisenvitriol durch Chlorsäure zutreffend fand. Die einander aequivalenten Mengen sind hier $1HClO_3$ auf $6FeSO_4$. Statt derselben wurde $1KClO_4$ mit $6FeSO_4$ und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und von Zeit zu Zeit das noch nicht oxydirte Eisen in einer Probe titrirt. Der Verlauf entsprach der angegebenen Gleichung. Dasselbe gilt nach R. Warder von der Verseifung des Essigesters durch Natron in wässriger Lösung, nach van't Hoff und Schwab von der ebenfalls durch Natron bewirkten Umwandlung von Monochloressigsäure in Glycolsäure und nach Ostwald von der Zersetzung des Acetamids durch wässrige Säuren zu Ammoniaksalz und Essigsäure.

Sind A und B verschieden, so giebt die Integration der obigen Differentialgleichung den Ausdruck:

$$\log. \text{nat.} \frac{B(A - x)}{A(B - x)} = (A - B) K \cdot t$$

oder, wenn man das Verhältnis:

$$A : B = 1 : n$$

einführt:

$$\text{log. nat.} \frac{A - \frac{x}{n}}{A - x} = A(n - 1) \cdot K \cdot t,$$

welche Gleichung ebenfalls durch eine gewisse Zahl von Beobachtungen Bestätigung gefunden hat.

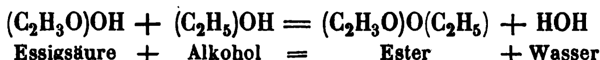
Im grossen und ganzen aber müssen wir sagen, dass die Zahl solcher messender Beobachtungen, welche bisher zur Prüfung der Theorie angestellt wurden, unter den Millionen chemischer Beobachtungen, welche in unserem Jahrhundert überhaupt angestellt worden sind, fast völlig verschwindet, so ausserordentlich wünschenswerth und nothwendig Beobachtungen dieser Art auch sein würden.

§ 110. **Umkehrbare Umsetzungen.** Eigenthümliche Verhältnisse ergeben sich, wenn die Produkte eines Umsatzes befähigt sind, denselben rückwärts durchzumachen und damit in den Anfangszustand zurückzukehren. Dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn zwei oder mehr Elektrolyte neben einander in Lösung vorhanden sind und ihre Ionten austauschen, so dass alle möglichen Combinationen derselben entstehen. Der einfachste unter den hier möglichen Fällen ist der, dass keine der Combinationen der Ionten einen in dem vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen oder einen leicht flüchtigen Stoff bildet, welcher also, diesen Eigenschaften entsprechend, sich im starren Zustande ausscheiden oder im gasförmigen entweichen würde. Ist dies ausgeschlossen, bleibt also alles in Lösung, so gilt für den Umsatz ein von Guldberg und Waage aufgestelltes Gesetz, welches die berichtigte Form einer schon vor fast hundert Jahren von C. L. Berthollet behaupteten Regel darstellt. Dasselbe wird gewöhnlich als das Gesetz der Massenwirkung im engeren Sinne bezeichnet.

Dasselbe kommt z. B. zur Geltung, wenn in Lösung eine Säure mit dem Salze einer anderen zusammentrifft, wenn ein Alkohol mit einer Säure oder ein Ester mit Wasser zusammengebracht wird. Im ersteren Falle zersetzt die freie Säure einen Theil des Salzes der anderen, so dass sich in Lösung dann beide Säuren nebst den Salzen beider befinden; z. B. enthält eine nicht zu concentrirte wässrige Lösung von Kalisalpeter nach dem Zusatze von Salzsäure sowohl unverändertes Kalinitrat wie Chlorkalium und ausserdem sowohl freie Salpetersäure wie Salzsäure, und zwar ist es für die schliessliche Vertheilung der Bestandtheile einerlei, ob man das Nitrat mit Salzsäure oder das Chlorid mit Salpetersäure versetzt, vorausgesetzt nur, dass in beiden

Fällen von allen betheiligten Stoffen dieselben Mengen zur Anwendung kommen.

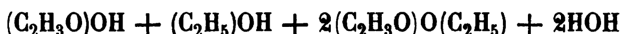
In dem zweiten Beispiele entstehen aus Säure und Alkohol Ester und Wasser und umgekehrt aus Wasser und Ester wieder Alkohol und Säure; und zwar ist auch hier, wenn man lange genug wartet, der Endzustand, in welchem alle vier Stoffe vorhanden sind, derselbe, mag man von der einen oder von der anderen Combination ausgehen. Nimmt man z. B. Essigsäure und Alkohol im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, so bilden sie nach Berthelot und Péan de St.-Gilles nach der Gleichung:



$$(C_2H_3O)OH + (C_2H_5)OH = (C_2H_3O)O(C_2H_5) + HOH$$

Essigsäure + Alkohol = Ester + Wasser

Ester und Wasser so lange, bis $^2/_3$ der ganzen Masse diese Umsetzung erlitten haben. Mischt man dagegen Ester und Wasser im gleichen Verhältnisse, so findet rückwärts die Umsetzung eines Drittels zu Alkohol und Säure statt, so dass im Endzustande, mag dieser von der einen oder von der anderen Seite her erreicht worden sein, in der Mischung sich auf je zwei Molekulargewichte Ester und Wasser je ein Mol. Gew. Alkohol und Säure findet, so dass die im Gleichgewicht befindliche Mischung nach dem Ausdruck:



$$(C_2H_3O)OH + (C_2H_5)OH + 2(C_2H_3O)O(C_2H_5) + 2HOH$$

zusammengesetzt ist. Dieser Zustand ist aber nicht als der eines ruhenden Gleichgewichts in dem Sinne anzusehen, dass nach seiner Erreichung überhaupt kein Umsatz mehr stattfände, sondern er ist derjenige Zustand, in welchem ebenso viel Theilchen im einen wie im anderen Sinne umgesetzt werden, beide Umsetzungen also einander das Gleichgewicht halten.

Eine einfache Ueberlegung ergiebt nun, dass jede dieser Umsetzungen um so häufiger eintreten wird, je mehr Theilchen der ihrer fähigen Stoffe vorhanden sind. Da aber diese Theilchen mit einander zusammentreffen müssen, um sich gegenseitig zu binden oder umzuwandeln, so ist ersichtlich, dass auch der Raum von Einfluss sein wird, in welchem sie sich befinden; und zwar wird im allgemeinen der Umsatz um so lebhafter erfolgen, je mehr Theilchen sich in einem bestimmten Raume, in der Raumeinheit, befinden. Jedoch ist hier wieder zu beachten, dass nicht nothwendig jedes anwesende Theilchen auch als umsetzungsfähig anzusehen ist. Wie viele von den vorhandenen Theilchen dies wirklich sind, wird von dem Grade der Dissociation abhängen, der, wie schon besprochen, mit der Verdünnung einer Lösung zu wechseln pflegt, und zwar in der Regel so, dass er mit wachsender Verdünnung zunimmt. Ist aber die Dissociation und damit die Umsetzungsfähigkeit schon

so weit gediehen, dass eine weitere Aenderung der Concentration keinen grossen Einfluss mehr übt, so wird der Umsatz nahezu proportional der in der Raumeinheit, z. B. in einem Liter, vorhandenen Masse der umsetzungsfähigen Stoffe stattfinden. Auf dieser, durch die Beobachtungen in vielen Fällen bestätigten Annahme ruht die von Guldberg und Waage entwickelte Theorie der Massenwirkung.

§ 111. Guldberg und Waage's Theorie der Massenwirkung. Sind in einem Raume zwei Stoffe A und B' vorhanden, welche sich mit einander umsetzen können nach der Gleichung:



$$A + B' = A' + B,$$

während auch der entgegengesetzte Umsatz:



$$A' + B = A + B'$$

stattfinden kann, so werden gleichzeitig beide Umsetzungen neben einander vor sich gehen und schliesslich einen Gleichgewichtszustand erzeugen, in welchem in einem Sinne gerade so viel umgesetzt wird, wie im entgegengesetzten. Bezeichnen wir nun mit p, q, p' und q' die Anzahl der Theilchen, welche in diesem Zustande vorhanden sind, so dass der Ausdruck:

$$p \cdot A + p' \cdot A' + q \cdot B + q' \cdot B'$$

die Zusammensetzung der im Gleichgewichte befindlichen Mischung darstellt, so wird unter der Voraussetzung, dass die Umsetzungen proportional den Massen geschehen, der durch die erste Gleichung dargestellte Umsatz proportional der Anzahl der Theilchen A und B', also proportional dem Produkte $p \cdot q'$, und der entgegengesetzte nach der zweiten Gleichung erfolgende proportional $p' \cdot q$ stattfinden. Die in der Zeiteinheit geschehenden Umsetzungen im einen und im anderen Sinne werden also dargestellt durch:

$$K \cdot p \cdot q' \quad \text{und} \quad K' \cdot p' \cdot q,$$

wo K und K' Faktoren sind, welche von der Natur der Stoffe und den äusseren Umständen, der Temperatur u. s. w. abhängen, welche aber, so lange diese nicht geändert werden, constant bleiben. Wir haben nun für den Gleichgewichtszustand, in welchem im einen Sinne so viel umgesetzt wird, wie im anderen:

$$K \cdot p \cdot q' = K' \cdot p' \cdot q$$

oder:

$$\frac{p'}{p} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{q'}{q} = x^2 \cdot \frac{q'}{q},$$

wo für den Quotienten $\frac{K}{K'}$ das Zeichen x^2 gesetzt wurde.

Bezeichnen wir die Grössen $\frac{p'}{p}$ und $\frac{q'}{q}$ als die »Umsetzungsquotienten«, so können wir das Gesetz ausdrücken durch den Satz: Im Gleichgewichtszustande stehen die Umsetzungsquotienten in einem sich gleichbleibenden Verhältnisse zu einander.

Sind z. B. A und B Säuren, A' und B' deren Salze, so stellen die Umsetzungsquotienten das Verhältnis der neutralisirten zur nicht neutralisirten Menge jeder Säure dar. Man wird also für jeden gegebenen Fall dieses Verhältnis im voraus berechnen können, falls ein für alle mal die Constante x^2 bestimmt worden ist.

§ 112. **Experimentelle Prüfung des Guldberg-Waage-schen Gesetzes durch die Esterbildung.** Zur Bestimmung der Affinitätsconstante x^2 sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Sehr einfach lässt sie sich bestimmen für den Vorgang der Esterbildung aus Säure und Alkohol. Ist R das Radical eines Alkohols, S das einer Säure, so wird die Esterbildung dargestellt durch die Gleichung:



$$ROH + SOH = ROS + HOH$$

und der Gleichgewichtszustand durch:



$$pROH + q'SOH + p'ROS + qHOH$$

$$\frac{p'}{p} = x^2 \frac{q'}{q}.$$

Hat man nun P Molekulargewichte Alkohol und Q Molekulargewichte Säure angewandt, und bestimmt man durch einfache Titrirung die im Gleichgewichtszustande übrige Quantität Säure q', so hat man zur Bestimmung von x^2 und der Coefficienten p, p' und q folgende Gleichungen:

$$P = p + p' \qquad Q = q + q'$$

$$x^2 = \frac{p' \cdot q}{p \cdot q'}$$

und ferner sind, falls nur Säure und Alkohol gemischt wurden, ohne Zusatz von Ester oder Wasser, die entstandenen Mengen dieser letzteren Stoffe einander aequivalent, also:

$$p' = q.$$

Nimmt man nun der Einfachheit wegen:

$$P = Q = 1,$$

so wird:

$$p = 1 - p' = 1 - q = q',$$

$$x^2 = \left(\frac{1 - q'}{q'}\right)^2.$$

Es wurde nun in diesem Falle für $R = C_2H_5$ und $S = C_2H_3O$, also für Aethylalkohol und Essigsäure, experimentell:

$$q' = \frac{1}{3}$$

gefunden, woraus:

$$x^2 = 4$$

und der Gleichgewichtszustand:



$$1ROH + 1SOH + 2ROS + 2HOH$$

sich ergiebt. Das heisst: ein Gemisch aus aequivalenten Mengen Alkohol und Essigsäure setzt sich zu zwei Dritteln um zu Essigester und Wasser, während ein Drittel unverändert bleibt.

Nachdem auf diesem Wege x^2 bestimmt worden, liess sich die Geltung der Theorie prüfen, indem für beliebige andre Werthe von P und Q die Quantität q' der übrig bleibenden Säure einerseits mittelst des gefundenen Werthes von $x^2 = 4$ berechnet und andererseits experimentell bestimmt wurde. Es ergab sich so eine befriedigende Uebereinstimmung, die auch bestehen blieb, wenn gewisse Quantitäten Wasser oder Ester zugesetzt wurden, vorausgesetzt jedoch, dass nicht so viel Wasser zugesetzt wurde, dass eine Trennung des Gemisches in zwei sich nicht mischende Schichten eintrat.

Der Werth von x^2 wird von der Temperatur in diesem Falle nicht stark beeinflusst, auch bleibt er für verschiedene organische Säuren und Alkohole in ziemlich engen Grenzen unter der Voraussetzung, dass dieselben eine analoge Atomverkettung besitzen. In der Reihe der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ wächst nach Menschutkin bei der Einwirkung auf Isobutylalkohol x^2 mit steigendem Molekulargewichte der Säuren. Für $n = 1$ (Ameisensäure) z. B. ist $x^2 = 3,2$, für $n = 8$ (Caprylsäure) $x^2 = 5,9$. Trotz dieses ziemlich grossen Unterschiedes der Constanten ist aber der Unterschied in der Menge der umgesetzten Säure nicht sehr gross. Für $P = Q = 1$ ergab sich z. B.:

		$q' = p$	$q = p'$	x^2	x
für Ameisensäure*) . . .	$C_1H_2O_2$	0,358	0,642	3,22	1,79
» Essigsäure.	$C_2H_4O_2$	0,326	0,674	4,28	2,07
» Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,313	0,687	4,82	2,20
» Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,305	0,695	5,19	2,28
» Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,302	0,698	5,34	2,31
» Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	0,291	0,709	5,94	2,44

*) Bei 100° C., bei den anderen Säuren bei 154° C.

Demnach ist der Gleichgewichtszustand für verschiedene Säuren etwas, aber nicht sehr verschieden, indem auf je 1 Aequivalent übrig bleibender Säure die unter x aufgeführte Anzahl von Aequivalenten esterificirt wird, immer vorausgesetzt, dass Säure und Alkohol im aequivalenten Verhältnis angewandt werden.

§ 113. **Avidität der Säuren.** Das Verhältnis, in welchem sich zwei Säuren in eine zur Sättigung beider nicht ausreichende Menge einer Basis oder zwei Basen in eine Säure theilen, ist von Julius Thomsen und W. Ostwald untersucht worden. Ersterer hat die dieses Verhältnis bestimmende Constante x als die »Avidität« der Säuren, das Streben nach Neutralisation bezeichnet, während Ostwald dieselbe Grösse »Affinität« nennt.

Thomsen benutzte zur Bestimmung des Umsatzes die denselben begleitende Entwickelung oder Absorption von Wärme, Ostwald die mit dem Umsatze verbundene Aenderung des Volumens und der Dichte. Beide Forscher fanden übereinstimmend, dass der Umsatz kaum jemals ganz vollständig ist.

Neutralisirt man 1 Aeq. Natron ($NaOH$ = 39,96 oder rund 40 Gew. Th.) in verdünnter Lösung mit der genau aequivalenten Menge Schwefelsäure oder Salpetersäure ($\frac{1}{2}H_2SO_4$ = 48,91 oder rund 49 Gew. Th. und HNO_3 = 62,89 oder in runder Zahl 63 Gew. Th.), so wird im ersteren Falle viel mehr Wärme entwickelt als im letzteren, nämlich:

mit Schwefelsäure:	15689	Wärmeeinheiten
» Salpetersäure:	13617	» »
Differenz =	2072	» »

Als »Wärmeeinheit« oder »Calorie« ist hier diejenige Wärmemenge bezeichnet, welche erforderlich ist, um einen Gewichtstheil flüssigen Wassers von mittlerer Temperatur um 1° C. zu erwärmen.

Nun ist es ein allgemeines Gesetz der Wärmetheorie, dass die bei einer Zustandsänderung entwickelte oder verbrauchte Wärmemenge nur vom Anfangs- und Endzustande der betheiligten Stoffe abhängig ist und nicht von dem Wege, auf dem die Aenderung geschah. Die Wärmeentwickelung muss also ganz dieselbe sein, mag aus Natron und Schwefelsäure unmittelbar das Sulfat entstehen:


1) $2NaOH + H_2SO_4 = 2H_2O + Na_2SO_4$

oder erst Nitrat und aus diesem wieder Sulfat gebildet werden:


2a) $2NaOH + 2HNO_3 = 2H_2O + 2NaNO_3$,


2b) $2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4$,

wobei nur vorausgesetzt ist, dass die Salpetersäure genau wieder in denselben Zustand zurückkehrt, in dem sie sich ursprünglich befand. Da nun der Umsatz 1) für je 1NaOH 15689° liefert, 2a) aber nur 13617°, so folgt, dass 2b) die Differenz 2072° für jedes betheiligte Aequivalent Na liefern müsste. Andererseits würde, falls das Sulfat durch Salpetersäure wieder vollständig zerlegt werden könnte, der Umsatz:



$$Na_2SO_4 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2SO_4$$

—2072° liefern, d. h. so viel Wärme verschwinden lassen, wie der entgegengesetzte Umsatz erzeugt.

Thomsen fand nun, dass ein Aequivalent Natronsalpeter ($NaNO_3$) mit 1 Aeq. Schwefelsäure ($\frac{1}{2}H_2SO_4$) in verdünnter Lösung zusammengebracht statt der den vollständigen Umsatz begleitenden 2072° nur 288° entwickelt, und dass andererseits 1 Aeq. Natronsulfat ($\frac{1}{2}Na_2SO_4$) mit 1 Aeq. Salpetersäure statt —2072° nur —1752° erzeugt, d. h. 1752° verschwinden lässt. Es folgt aus diesen Beobachtungen, dass in keinem von beiden Fällen ein vollständiger Umsatz nach einer von obigen Gleichungen stattfindet, vielmehr ein Zwischenzustand theilweisen Umsatzes eintritt, und zwar in beiden Fällen der gleiche; denn die nach Wärmeeinheiten gemessenen Abstände desselben von den beiden Extremen geben die Summe:

$$288^c + 1752^c = 2040^c,$$

welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit der Differenz der Neutralisationswärmen, 2072°, zusammenfällt.

Man könnte nun versucht sein anzunehmen, der Umsatz wäre im einen und dem anderen Falle:

$$\frac{288}{2040} = 0{,}14 \quad \text{und} \quad \frac{1752}{2040} = 0{,}86\,,$$

d. h. es würden vom Nitrat durch die aequivalente Menge Schwefelsäure nur 14%, vom Sulfate durch die Salpetersäure dagegen 86% zersetzt. Dies wäre indess ein Irrthum, da in beiden Fällen die freien Säuren nicht nur auf das Salz der anderen einwirken, sondern auch auf das eigene und zwar unter Verbrauch von Wärme. Durch besondere Versuche fand Thomsen für die Wirkung von n Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Natriumsulfat:

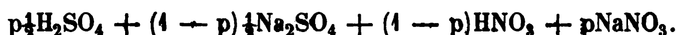
$$\tfrac{1}{2}(Na_2SO_4 + nH_2SO_4) : -\frac{n}{n + 0{,}8} \cdot 1650^c$$

und für die Wirkung der Salpetersäure auf das Nitrat:



$$NaNO_3 + HNO_3 : -36^c.$$

Mischen wir nun gleiche Aequivalente, so haben wir im Gleichgewichtszustande in der Lösung:



$$p\tfrac{1}{2}H_2SO_4 + (1-p)\tfrac{1}{2}Na_2SO_4 + (1-p)HNO_3 + pNaNO_3.$$

Auf 1 Na_2SO_4 wirken also $\frac{p}{1-p}$ H_2SO_4; demnach ist in diesem Falle für n in obigen Ausdruck einzusetzen:

$$n = \frac{p}{1-p}.$$

Es sind aber $(1-p)\tfrac{1}{2}Na_2SO_4$ vorhanden und diese vorhandene Sulfatmenge giebt mit der freien Säure die Wärmewirkung:

$$-\frac{1-p}{2}\left\{\frac{\frac{p}{1-p}}{\frac{p}{1-p}+0{,}8}\right\}\cdot 1650^c = \quad -\frac{p(1-p)}{0{,}2p+0{,}8}\cdot 1650^c.$$

Demnach setzt sich in den beiden Fällen die Gesammtwirkung zusammen aus:

$$1)\quad (1-p)\cdot 2072^c - \frac{p(1-p)}{0{,}2p+0{,}8}\cdot 1650^c - (1-p)\,36^c = \quad 288^c$$

$$2)\quad -p\cdot 2072^c - \frac{p(1-p)}{0{,}2p+0{,}8}\cdot 1650^c - (1-p)\,36^c = -1752^c.$$

Diesen Gleichungen genügt sehr nahezu der Werth:

$$p = {}^2/_3.$$

Durch Einsetzen desselben giebt Gleichung 1):

286° statt der beobachteten 288° und 2): — 1786° statt — 1752°.

Demnach wird der Gleichgewichtszustand dargestellt durch den Ausdruck:



$$2\cdot\tfrac{1}{2}(H_2SO_4) + \tfrac{1}{2}(Na_2SO_4) + 1HNO^3 + 2NaNO_3$$

$$\frac{p'}{p} = \varkappa^2\frac{q'}{q} = \frac{1}{2} = \varkappa^2\frac{2}{1};\quad \varkappa^2 = 0{,}25$$

und die Avidität: $Av = \varkappa = 0{,}5$; d. h. bei Anwendung gleicher Aequivalente wird nur halb soviel Schwefelsäure neutralisirt als Salpetersäure.

§ 114. **Umrechnung auf Molekulargewichte.** Schreiben wir aber, der Wirklichkeit besser entsprechend, Molekularformeln, so ergiebt sich für den Gleichgewichtszustand:



$$2H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2HNO_3 + 4NaNO_3$$

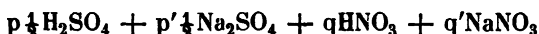
oder, da die Schwefelsäure mit ihrem Salze sich grossentheils zu saurem Sulfate umsetzen wird:



$$H_2SO_4 + 2NaHSO_4 + 2HNO_3 + 4NaNO_3 ,$$

womit nur ein anderer Ausdruck für denselben Gleichgewichtszustand gewonnen ist.

Fragen wir nun aber, wie sich die Sache gestaltet, wenn nicht gleiche Aequivalente, sondern eine gleiche Anzahl von Molekulargewichten beider Säuren in Wechselwirkung treten, also je $1H_2SO_4$ auf $1HNO_3$, oder zwei Aequivalente Schwefelsäure auf ein Aequivalent Salpetersäure, so haben wir zunächst in den allgemeinen Ausdruck für den Gleichgewichtszustand:



$$p\tfrac{1}{2}H_2SO_4 + p'\tfrac{1}{2}Na_2SO_4 + qHNO_3 + q'NaNO_3$$

die Werthe einzusetzen für die

$$\begin{array}{lll} \text{Summe der Sulfate} & = p + p' = 2 & \text{Aeq.} \\ \text{» » Nitrate} & = q + q' = 1 & \text{»} \\ \text{» » Salze} & = p' + q' = 1 & \text{»} \end{array}$$

Dazu kommt die Bedingung des Gleichgewichtes:

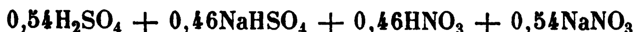
$$\frac{p'}{p} = \chi^2 \cdot \frac{q'}{q} = 0{,}25\,\frac{q'}{q} .$$

Aus diesen vier Gleichungen folgt:

$$p' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{11}{12}} = 0{,}46$$

$$q = p' = 0{,}46 , \qquad q' = 0{,}54 , \qquad p = 1{,}54 .$$

Durch Einsetzen dieser Werthe und Verwandlung der Aequivalentformeln in Molekulargewichtsformeln erhalten wir für den Gleichgewichtszustand:



$$0{,}54H_2SO_4 + 0{,}46NaHSO_4 + 0{,}46HNO_3 + 0{,}54NaNO_3$$

und für das Verhältnis der Umsetzungsquotienten:

$$\frac{0{,}46}{0{,}54} = \chi^2 \cdot \frac{0{,}54}{0{,}46} ; \qquad \chi^2 = \left(\frac{0{,}46}{0{,}54}\right)^2 = 0{,}73$$

und daraus für das Verhältnis der Aviditäten der Molekulargewichte:

$$(Av)_M = \chi = 0{,}85 ,$$

d. h. auf je 100 Molekulargewichte Salpeter ($NaNO_3$) kommen

85 Molekulargewichte saures Sulfat ($NaHSO^4$), wenn gleiche Molekulargewichte beider Säuren mit der der Salpetersäure aequivalenten Menge Natron sich zusammen in Lösung befinden.

Thomsen's Untersuchungen wurden durch die Ostwald's bestätigt und erweitert. Durch beide ist die Avidität einer grösseren Zahl von Säuren ermittelt worden. In nachstehender Tafel ist unter $(Av)_A$ die Avidität für Aequivalente und unter $(Av)_M$ die für Molekulargewichte (also für die Bildung saurer Salze) angegeben, beide ausgedrückt durch die der Salpetersäure, welche, statt = 1, der Bequemlichkeit wegen = 100 gesetzt wurde. Unter n ist angegeben, wie viel Aequivalentgewichte das Molekulargewicht darstellt.

	Mol. Gew.	$(Av.)_A$	n	$(Av.)_M$
Salpetersäure	HNO_3	100	1	100
Salzsäure	HCl	98	1	98
Bromwasserstoff	HBr	89	1	89
Jodwasserstoff	HJ	79	1	79
Trichloressigsäure	$HC_2Cl_3O_2$	80	1	80
Schwefelsäure	H_2SO_4	49	2	83
Selensäure	H_2SeO_4	45	2	75
Dichloressigsäure	$HC_2HCl_2O_2$	33	1	33
Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	26	2	40
o-Phosphorsäure	H_3PO_4	13	3	24
Monochloressigsäure	$HC_2H_2ClO_2$	7	1	7
Weinsäure	$H_2C_4H_4O_6$	5,2	2	7
Citronensäure	$H_3C_6H_5O_7$	5,0	3	9
Glycolsäure	$HC_2H_3O_3$	5,0	1	5
Flusssäure	HF	5,0	1	5
Ameisensäure	$HCHO_2$	3,9	1	3,9
Milchsäure	$HC_3H_5O_3$	3,3	1	3,3
Aepfelsäure	$H_2C_4H_4O_5$	2,8	2	4,0
Bernsteinsäure	$H_2C_4H_4O_4$	1,45	2	2,07
Essigsäure	$HC_2H_3O_2$	1,23	1	1,23
Propionsäure	$HC_3H_5O_2$	1,04	1	1,04
Buttersäure	$HC_4H_7O_2$	0,98	1	0,98
Isobuttersäure	$HC_4H_7O_2$	0,92	1	0,92

§ 115. **Beziehungen der Avidität zur Zusammensetzung der Säuren.** Die Zahlen der vorstehenden Tafel zeigen einen deutlichen Zusammenhang der Avidität mit der Natur und Anordnung der Atome in den Säuren. Der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2 = C_{n-1}H_{2n-1}CO{-}OH$ sind um so schwächer, je grösser n, also jemehr die Masse des mit Carboxyl (–CO–OH) verbundenen Kohlenwasserstoffes zunimmt:

		Av.
Ameisensäure	H —CO—OH	3,9
Essigsäure	CH_3—CO—OH	1,23
Propionsäure	C_2H_5—CO—OH	1,04
Buttersäure	C_3H_7—CO—OH	0,98.

Eintritt von Hydroxyl (OH) für Wasserstoff erhöht die Avidität:

		Av.
Essigsäure	CH_3—CO—OH	1,23
Glycolsäure	HO—CH_2—CO—OH	5,0
Propionsäure	C_2H_5—CO—OH	1,04
Milchsäure	HO—C_2H_4—CO—OH	3,3

		(Av.)A	(Av.)M
Bernsteinsäure	HO—CO—C_2H_4—CO—OH	1,45	2,07
Aepfelsäure	HO—CO—C_2H_3(OH) —CO—OH	2,8	4,0
Weinsäure	HO—CO—C_2H_2(OH)$_2$—CO—OH	5,2	7,3.

Ersatz von H_2 durch O erhöht sie sehr bedeutend:

		(Av.)A	(Av.)M
Glycolsäure	HO—CH_2—CO—OH	5	5
Oxalsäure	HO—CO—CO—OH	26	40.

Sehr stark wirkt in gleichem Sinne auch der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor:

		Av.
Essigsäure	CH_3—CO—OH	1,23
Monochloressigsäure	CH_2Cl_1—CO—OH	7
Dichloressigsäure	CH_1Cl_2—CO—OH	33
Trichloressigsäure	CCl_3—CO—OH	80.

Alle diese Beispiele zeigen, dass die grössere oder geringere Leichtigkeit des Umsatzes nicht nur von der Natur und Lagerung der an ihm unmittelbar betheiligten Atome abhängt, sondern auch von den in der Kette der Atome denselben ferner stehenden beeinflusst wird, und zwar nicht selten so stark, dass dieser Einfluss der überwiegende wird.

§ 116. **Beziehungen der Avidität zu anderen Eigenschaften der Säuren.** Die im vorstehenden als »Avidität« oder auch »relative Affinität« bezeichnete Eigenschaft bestimmt das Verhalten der Säuren auch in sehr vielen anderen Dingen, ja fast alle ihre Wirkungen. Die in § 108 erwähnte Inversion des Zuckers durch Säuren in verdünnter wässriger Lösung, bei der die Säure in ungeänderter Menge vorhanden bleibt, ebenso die ganz analoge Zersetzung in Wasser löslicher Ester durch verdünnte Säuren und viele ähnliche Wirkungen geschehen mit Geschwindigkeiten, welche den Aviditäten proportional sind. Ebenso besteht eine Proportionalität zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der mit dieser nahe zusammenhängenden elektrischen Leitungsfähigkeit der Säuren und ihrer Avidität. Die besser leitende und rascher diffundirende Säure ist gewöhnlich, doch nicht ausnahmslos, auch die stärkere, und zwar nahe in dem Verhältnis stärker, in welchem sie besser leitet.

Diese auf den ersten Blick überraschenden nahen Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften erklären sich in einfacher Weise daraus, dass die als stärker erscheinenden Säuren die leichter dissociirbaren

sind, und dass mit dem Grade der Dissociation in Ionten nicht nur die Umsetzungsfähigkeit, sondern auch das Leitungsvermögen und andere Eigenschaften proportional gehen. Was wir als Affinität oder Avidität bezeichnen, ist nichts anderes als der Grad der Umsetzungsfähigkeit, der Beweglichkeit. Wir können daher den Begriff der stärkeren oder schwächeren chemischen Anziehung bei diesen Betrachtungen fast ganz entbehren, wenn sich auch zur Zeit noch nicht mit Sicherheit eine andere Ursache des Zusammenhanges der Atome an ihre Stelle setzen lässt. Gegen früher haben sich die Anschauungen sehr wesentlich geändert. Was man früher auf stärkere Anziehung zurückführte, erscheint jetzt als Folge grösserer Beweglichkeit.

§ 117. **Einfluss der Unlöslichkeit und der Flüchtigkeit auf den Umsatz.** Wie schon C. L. Berthollet lehrte, wird der chemische Umsatz sehr wesentlich beeinflusst durch den Aggregatzustand der betheiligten Stoffe. Berthollet glaubte annehmen zu müssen, dass eine unlöslich sich ausscheidende oder flüchtig fortgehende Verbindung damit allen Einfluss auf den Umsatz verliere. Er erklärte so z. B. die so gut wie vollständige Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalze und ähnliche Vorgänge, indem er annahm, dass zunächst die beiden concurrirenden Säuren, etwa Schwefelsäure und Salzsäure, sich in die Basis theilten, nach dem Verhältnis ihrer Menge und ihrer Affinitäten, dass aber der so entstandene Zustand des Gleichgewichtes durch die Ausscheidung des unlöslichen Baryumsulfates gestört werde, daher eine neue Theilung einträte und zwar so lange, bis entweder kein Barytsalz oder keine Schwefelsäure sich mehr in Lösung befinde.

Wenn auch diese Auffassung in diesem besonderen Falle, in Folge der Widerstandsfähigkeit des Baryumsulfates, dem Sachverhalte ziemlich genau entsprechen mag, so trifft sie im allgemeinen insofern doch nicht zu, als die unlöslichen Niederschläge nicht ganz ausser Spiel kommen, sondern auf die in Lösung bleibenden Stoffe zurückwirken.

Für die theoretische Behandlung am einfachsten gestaltet sich die Sache, wenn von den vier am Umsatze betheiligten Stoffen zwei löslich und zwei unlöslich sind, in welchem Falle die Theorie von Guldberg und Waage mit einer entsprechenden Abänderung anwendbar bleibt. Sind von den vier Stoffen A, B, A′, B′ (vgl. § 110) die beiden letzten unlöslich, so vereinfacht sich die für den Gleichgewichtszustand:



$$pA + p'A' + qB + q'B'$$

geltende Gleichung für die Umsetzungsquotienten:

$$\frac{p'}{p} = x^2 \frac{q'}{q}$$

dadurch, dass eine Vermehrung der Quantitäten p′ und q′ der unlöslichen Verbindungen über ein gewisses Maass hinaus keinen merklichen Einfluss mehr übt, man daher diese Quantitäten als unveränderlich ansehen darf, vorausgesetzt, dass von beiden Stoffen eine gewisse nicht zu kleine Menge vorhanden ist. Setzen wir demnach:

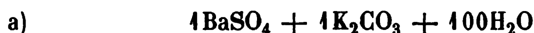
$$x^2 \frac{q'}{p'} = \gamma = \text{const.},$$

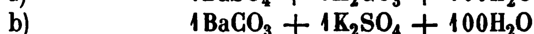
so erhalten wir die einfache Beziehung:

$$q = \gamma \cdot p,$$

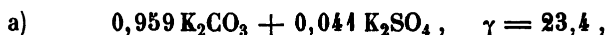
d. h. im Gleichgewichtszustande stellt sich ein bestimmtes Verhältnis zwischen den in der Lösung vorhandenen Quantitäten der beiden löslichen Stoffe her. Dieser Zustand ist dadurch bedingt, dass sich in ihm in gleicher Zeit ebensoviel von A mit dem unlöslichen B′, wie von B mit dem unlöslichen A′ umsetzt. Soll dieser Gleichgewichtszustand einigermaassen schnell eintreten, so ist es nöthig, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage häufig zu schütteln oder zu kochen, damit innige Berührung eintrete. Der Coefficient γ ist übrigens ausser von der Natur der sich umsetzenden Stoffe auch von der Concentration und der Temperatur abhängig und mit diesen oft sehr stark veränderlich. Auch die mehr oder minder krystallinische Beschaffenheit der Niederschläge ist oft von grossem Einfluss.

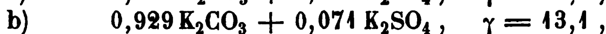
Als Guldberg und Waage einerseits Baryumsulfat mit Kaliumcarbonat und andererseits Baryumcarbonat mit Kaliumsulfat in dem Verhältnis:


a) $1 BaSO_4 + 1 K_2CO_3 + 100 H_2O$

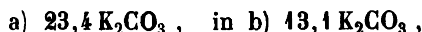

b) $1 BaCO_3 + 1 K_2SO_4 + 100 H_2O$

über ein Jahr lang bei etwa 3° C. in Berührung liessen, enthielten die Lösungen:


a) $0{,}959\, K_2CO_3 + 0{,}041\, K_2SO_4, \quad \gamma = 23{,}4,$


b) $0{,}929\, K_2CO_3 + 0{,}071\, K_2SO_4, \quad \gamma = 13{,}1,$

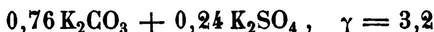
also fast nur Carbonat, und zwar in:


a) $23{,}4\, K_2CO_3$, in b) $13{,}1\, K_2CO_3$,

auf je $1 K_2SO_4$. Trotz der langen Zeit war der Gleichgewichtszustand noch nicht völlig erreicht; denn die Werthe von γ sind noch merklich verschieden. Bei 100° geht der Umsatz schneller, aber γ wird viel kleiner, d. h. es geht viel mehr Sulfat in Lösung. Aus:


$1 BaSO_4 + 1 K_2CO_3 + 100 H_2O$

wurden z. B. nach 3 Tagen erhalten:



$$0{,}76\,K_2CO_3 + 0{,}24\,K_2SO_4\,, \quad \gamma = 3{,}2$$

und aus:



$$1\,BaCO_3 + 1\,K_2SO_4 + 100\,H_2O$$

in der gleichen Zeit:



$$0{,}72\,K_2CO_3 + 0{,}28\,K_2SO_4\,, \quad \gamma = 2{,}6.$$

Hier ist der Gleichgewichtszustand wenigstens nahezu erreicht.

In concentrirterer Lösung geht mehr Sulfat, in verdünnterer mehr Carbonat in Lösung. Dies entspricht der schon vor langer Zeit von H. Rose gegebenen Vorschrift, Baryumsulfat zur Aufschliessung mit concentrirter überschüssiger Lösung von Kaliumcarbonat zu kochen und letztere zu erneuern, sobald sie eine gewisse Menge Sulfat aufgenommen.

Aehnlich wie die Sulfate verhalten sich die Chromate. Das des Baryums setzt sich mit dem Carbonate des Kaliums nach James Morris so lange um, bis in der Lösung sich in der Kälte etwa $10 K_2CO_3$, in der Siedhitze $3{,}75 K_2CO_3$ auf $1 K_2CrO_4$ befinden. Auch hier also nimmt γ und damit der Gehalt der Lösung an Carbonat mit steigender Temperatur ab.

Nach Watson Smith setzt sich das unlösliche Oxalat des Calciums mit Natriumcarbonat sehr wenig, sein Carbonat dagegen mit Natriumoxalat fast vollständig um, während die entsprechenden Verbindungen von Strontium, Baryum und Blei sich gerade umgekehrt verhalten.

§ 118. **Nur ein Stoff unlöslich.** Etwas weniger einfach gestaltet sich das Verhältnis, wenn nur einer der sich umsetzenden Stoffe unlöslich ist.

Mischt man z. B. eine wässrige Lösung von Oxalsäure mit einer solchen von Chlorcalcium, so entsteht ein Niederschlag von unlöslichem Calcium-Oxalat, während freie Salzsäure neben Oxalsäure und etwas Chlorcalcium in Lösung bleibt. Wir haben den Gleichgewichtszustand:



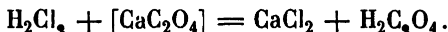
$$pH_2Cl_2 + p'CaCl_2 + qH_2C_2O_4 + [q'CaC_2O_4]\,,$$

wo der Gleichförmigkeit wegen die Salzsäure als Doppelaequivalent geschrieben und das Zeichen der unlöslichen Substanz eingeklammert ist. Es halten sich jetzt zwei Umsetzungen das Gleichgewicht:



$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 = H_2Cl_2 + [CaC_2O_4]$$

und



$$H_2Cl_2 + [CaC_2O_4] = CaCl_2 + H_2C_2O_4.$$

Erstere wird um so häufiger stattfinden, je mehr Theilchen der beiden betheiligten Stoffe in Lösung sind, also proportional

dem Produkte p' · q; auf die Häufigkeit des zweiten hat die Zahl q', die immer verhältnismässig gross ist, keinen merklichen Einfluss, und die Abhängigkeit dieses Umsatzes von der Anzahl p der Salzsäureaequivalente ist nicht ganz einfach. Nur soviel ist sicher, dass Chlorcalcium und Oxalsäure neben einander nur in sehr geringer Menge in Lösung bestehen können, der erste Umsatz also den zweiten sehr bedeutend überwiegt. Setzt man einen Ueberschuss von Oxalsäure oder von Chlorcalcium zu, die nach Ostwald's Versuchen beide in ganz gleicher Weise wirken, so behauptet die erste Reaction fast allein das Feld.

§ 119. **Massenwirkung der Gase.** Ist eines der in einer Flüssigkeit entstehenden Umsetzungsprodukte gasförmig und kann es vollständig entweichen, so übt es weiter keinen Einfluss. Bleibt es dagegen ganz oder zum Theil in der Flüssigkeit gelöst (absorbirt), so gilt von ihm das gleiche wie von anderen gelösten Stoffen, d. h. es kann wie diese den Umsatz, durch welchen es entstand, in sein Gegentheil verkehren.

Nicht selten entstehen Gase durch Dissociation gelöster Verbindungen, z. B. Kohlensäure aus Bicarbonaten. Kann das Gas völlig entweichen, so wird der Umsatz vollständig und alles Bicarbonat in Monocarbonat verwandelt, besonders in der Wärme; bleibt aber Kohlensäure gelöst, so bleibt auch Bicarbonat unzersetzt übrig oder wird neu gebildet. In ähnlicher Weise verliert nach Hüfner's Beobachtungen der für das Leben des Menschen und der höheren Thiere so unentbehrliche rothe Farbstoff des Blutes den mit ihm verbundenen Sauerstoff, wenn nicht wenigstens eine kleine Menge freien Sauerstoffes im Blute aufgelöst ist. Wird dieser entfernt, so wird neuer gebildet durch Dissociation der Farbstoffverbindung; und dieses Spiel kann bis zur vollständigen Zersetzung derselben wiederholt und fortgesetzt werden, so dass durch die Luftpumpe aller Sauerstoff entfernt werden kann, obschon er nur zum kleinsten Theile physikalisch absorbirt und zum weitaus grössten Theile chemisch gebunden ist.

Sind alle bei einem Umsatze betheiligten Stoffe gasförmig, so gilt wahrscheinlich das Guldberg-Waage'sche Gesetz oder ein ihm ähnliches. Doch ist die experimentelle Prüfung dieser Frage bis jetzt nur in einigen besonderen Fällen durchführbar gewesen. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete, ja, auf dem der Massenwirkung überhaupt seit der Zeit Berthollet's, sind von Bunsen ausgeführt worden, der den Nachweis führte, dass, wenn zwei brennbare Gase mit einer so geringen Menge Sauerstoff gemischt werden, dass nicht beide vollständig verbrennen können, dann eine Theilung der Art stattfindet, dass jedes der beiden Gase um so mehr Sauerstoff aufnimmt, je mehr von ihm im Verhältnis zum anderen vorhanden ist. Um eine gleiche Vertheilung des Sauerstoffes zu bewirken, mussten in

diesen Versuchen ungefähr 6 Raumtheile CO auf einen Raumtheil H_2 angewandt werden, während in einem Gemische von ungefähr gleichen Raumtheilen beider Gase der Wasserstoff 3 bis 4 mal so viel Sauerstoff erhielt als das Kohlenoxyd. Die Quantitäten wechseln zwar im Sinne des Guldberg-Waage'schen Gesetzes, aber durchaus nicht genau nach demselben, wie man hätte erwarten können. Spätere Untersuchungen von Harold Dixon haben gezeigt, dass der Vorgang viel weniger einfach ist, als man ursprünglich glauben musste. Ganz trockenes Kohlenoxyd verbrennt mit Sauerstoff ausserordentlich schwierig; dagegen leicht, wenn es mit etwas Wasserdampf gemischt ist; dieser wird (wie schon in § 119 besprochen) alsdann reducirt und der aus ihm entstandene Wasserstoff wieder oxydirt:



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Für ersteren Vorgang gilt das Guldberg-Waage'sche Gesetz, indem sich ein Gleichgewichtszustand:



$$pCO + p'CO_2 + qH_2 + q'H_2O$$

herstellt, für den

$$\frac{p'}{p} = \varkappa^2 \cdot \frac{q'}{q}$$

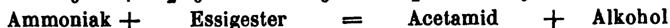
ist, vorausgesetzt, dass die Temperatur so hoch gehalten wird, dass sich das Wasser nicht niederschlägt. Der zweite Umsatz wird erst bei sehr hoher Temperatur umkehrbar, so dass auf ihn für gewöhnlich das Gesetz keine Anwendung finden kann.

Auch auf Umsetzungen zwischen Gasen und festen Körpern üben die Massen der Stoffe einen wesentlichen Einfluss, so z. B. auf die Oxydation glühender Holzkohle durch Wasserdampf, bei der hauptsächlich Kohlensäure und Wasserstoff neben wenig Kohlenoxyd entstehen, aber ein Theil des Wasserdampfes unzersetzt bleibt.

§ 120. **Abweichungen von der Guldberg-Waage'schen Regel.** Nicht selten weichen die Umsetzungen von der Guldberg-Waage'schen Regel ab, auch wo man die Geltung derselben erwarten könnte. So hat A. Bonz gezeigt, dass die Bildung eines Amides aus Ester und Ammoniak, z. B.:



$$NH_3 + C_2H_5{-}O{-}COCH_3 = NH_2{-}CO{-}CH_3 + HO{-}C_2H_5$$

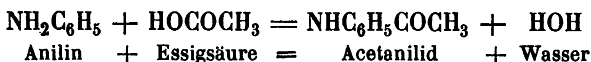


Ammoniak + Essigester = Acetamid + Alkohol

eine umkehrbare Reaction darstellt, indem Alkohol mit Acetamid bei Temperaturen über 100° C. wieder Ester und Ammoniak liefert. Je höher die Temperatur, und je grösser das Molekulargewicht der theilnehmenden Alkohole und Säureamide ist,

desto mehr Ester wird gebildet. Der Einfluss der Massen regelt sich nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze. Die Constante x^2 behält aber nur so lange ihren Werth, als Ester und Ammoniak zu gleichen Molekulargewichten vorhanden sind, also in dem Verhältnis, wie sie durch den Alkohol aus dem Amid gebildet werden. Fügt man ausserdem Ammoniak oder andererseits Ester hinzu, so wird durch einen Ueberschuss von Ammoniak die Zersetzung des Amides durch Alkohol in einem höheren, durch einen Ueberschuss von Ester aber in geringerem Grade aufgehalten, als es nach Guldberg und Waage's Regel geschehen sollte. Es wirken hier also die beiden sich mit einander umsetzenden Stoffe nicht in gleicher Weise, wie es meistens der Fall ist. Aehnliches kommt wahrscheinlich noch häufig vor.

§ 121. **Nicht umkehrbare Reactionen.** Auf Umsetzungen, welche sich unter den gegebenen Umständen nicht umkehren lassen, ist das Guldberg-Waage'sche Gesetz schon darum nicht anwendbar, weil es die Umkehrbarkeit zur Voraussetzung hat. Es scheint hier die Regel zu sein, dass zwar die Menge jedes betheiligten Stoffes einen Einfluss übt, dieser aber bei den verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise mit ihrer Masse veränderlich ist. So hat Menschutkin gezeigt, dass die Bildung von Acetanilid aus Anilin und Essigsäure:



$$NH_2C_6H_5 + HOCOCH_3 = NHC_6H_5COCH_3 + HOH$$

Anilin + Essigsäure = Acetanilid + Wasser

durch einen Ueberschuss von Essigsäure sehr beschleunigt wird, während dagegen ein Ueberschuss von Anilin die Reaction sehr erheblich verzögert, die Menge des Produktes aber schliesslich auch vermehrt. Wenn die Guldberg-Waage'sche Regel Geltung hätte, müssten beide Stoffe in gleicher Weise wirken. Dass sie es nicht thuen, rührt wahrscheinlich daher, dass die Essigsäure dissociirt wird, das Anilin aber nicht oder doch kaum.

Ein noch viel auffälligeres Beispiel eines verschiedenen Einflusses beider am Umsatze betheiligter Stoffe liefert die schon in § 106 erwähnte Nitrirung; d. i. die Einwirkung der Salpetersäure auf die sogenannten aromatischen organischen Verbindungen, z. B. das Benzol. Dieser Umsatz wird durch Vermehrung der Salpetersäure sehr bedeutend beschleunigt, dagegen nicht allein durch die Umsetzungsprodukte, Nitrobenzol und Wasser, sondern auch durch das an der Umsetzung theilnehmende Benzol erheblich verzögert. Eine Vermehrung der Säure vermehrt nicht nur die absolute, sondern auch die relative Menge, den Procentsatz der umgesetzten Säure. Nach A. Kessler liefert eine Verdoppelung der dem Benzol aequivalenten Säuremenge in der ersten Viertelstunde nicht die doppelte, sondern die vierfache, eine Verdreifachung die

neunfache Menge Nitrobenzol. Die Quantität des letzteren wächst also im Verhältnis des Quadrates der angewandten Säuremenge. Man muss aber, um dies beobachten zu können, zur Mässigung der Reaction das Benzol mit seinem Aequivalente Nitrobenzol mischen und kalt halten, weil sonst der Umsatz mit explosionsartiger Heftigkeit stattfindet.

Ohne Zweifel ist dieser ganz verschiedene Einfluss der beiden sich mit einander umsetzenden Stoffe darauf zurückzuführen, dass die Salpetersäure im höchsten Grade, das Benzol so gut wie gar nicht dissociationsfähig ist. Erstere scheint aber nicht in die gewöhnlich angenommenen elektrolytischen Ionten H— und $-NO_3$, sondern, wie schon in § 106 angegeben, in Anhydrid und Wasser zu zerfallen, von denen ersteres sich mit dem Benzole umsetzt. Eine Verdünnung der Säure, nicht nur durch Wasser oder Nitrobenzol, sondern auch durch Benzol, wird diesen Zerfall zu Anhydrid und Wasser erschweren und schliesslich ganz verhindern, so dass die verdünnte Säure immer schwächer und endlich gar nicht mehr nitrirt. Die grössere oder geringere Leichtigkeit dieses Vorganges hängt aber auch von der Natur und Zusammensetzung der organischen Substanz ab. Wird z. B. im Benzol der Wasserstoff zum grösseren oder geringeren Theile durch andere Elemente oder Radicale ersetzt, so wird, je nach der Natur und der Stellung derselben, die Nitrirung bald erleichtert, bald erschwert oder gar unmöglich gemacht.

§ 122. **Mehrfacher Umsatz; sogenannte Contactwirkungen.** Nicht selten kommt es vor, dass zwei oder mehr Stoffe sich nur in Gegenwart eines dritten umsetzen, der dabei entweder unverändert übrig bleibt oder selbst Veränderungen erleidet. Den ersten Fall hat Berzelius als »Katalyse«, Mitscherlich als »Contactwirkung« bezeichnet. Das charakteristische Merkmal dieser Vorgänge ist, dass eine kleine Menge der unverändert bleibenden Substanz eine sehr grosse, oft ganz unbegrenzte Menge der anderen umzusetzen im Stande ist.

Ein einfaches Beispiel solcher Contactwirkung ist die Entzündung von Wasserstoff und Sauerstoff durch fein vertheiltes Platin. Hier wie bei ähnlichen durch dieses Metall eingeleiteten Oxydationen beruht die Wirkung auf der Fähigkeit des Platins, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten und diese damit einander so nahe zu bringen, dass sie sich verbinden. Für Erscheinungen dieser Art ist die Bezeichnung »Contactwirkung« sehr passend. Jedoch bleibt es immerhin noch fraglich, ob das Metall wirklich nur durch Berührung wirkt und nicht vielleicht eine sehr lockere Verbindung, sei es mit dem Sauerstoff oder auch, gleich dem Palladium, mit dem Wasserstoff eingeht.

In anderen Fällen ist die vorübergehende Theilnahme der s. g. Contactsubstanz am Umsatze nachgewiesen, z. B. bei den

sogenannten »Sauerstoffüberträgern«. Zur Oxydation der schwefligen Säure, die durch den Sauerstoff der Luft nur sehr langsam geschieht, benutzt man in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken bekanntlich das Stickoxyd als Sauerstoffüberträger. Dasselbe (NO) oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft zu Untersalpetersäure (NO_2), welche ihrerseits die schweflige Säure oxydirt und dabei wieder in Stickoxyd verwandelt wird. So einfach ist indessen der Vorgang nicht; vielmehr bildet sich zunächst aus Stickoxyd, Sauerstoff, Wasserdampf und Schwefligsäureanhydrid die Nitrosulfonsäure:



$$HO{-}SO_2{-}NO_2 \text{ (Bleikammerkrystalle),}$$

welche durch überschüssigen Wasserdampf sogleich wieder zu Schwefelsäure und Oxyden des Stickstoffes zersetzt wird:



$$2HO{-}SO_2{-}NO_2 + H_2O = 2HO{-}SO_2{-}OH + NO_2 + NO.$$

Für schweflige Säure in wässriger Lösung sind die Sulfate und andre Salze des Manganes, Kupfers, Eisens und andrer Metalle geeignete Sauerstoffüberträger, indem sie durch die schweflige Säure reducirt, durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt werden. Oxalsäure wird durch Chromsäure allein in der Kälte nicht oxydirt, wohl aber bei Gegenwart eines Mangansalzes, welches die Chromsäure reducirt und die Oxalsäure oxydirt. Ebenso wirkt das Mangansulfat als Ueberträger bei der Oxydation der Oxalsäure durch Uebermangansäure.

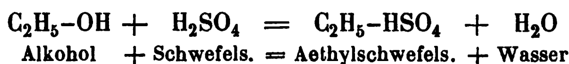
Indigo bewirkt in alkalischer Lösung die Oxydation von Traubenzucker als Ueberträger des atmosphärischen Sauerstoffes, indem das Indigblau durch den Zucker zu Indigweiss reducirt, dieses aber immer wieder durch den Sauerstoff zu Blau oxydirt wird.

Als katalytische oder Contactwirkung hat man früher auch die Bildung des Aethylaethers aus Alkohol und Schwefelsäure aufgefasst und als Zerfall dargestellt:



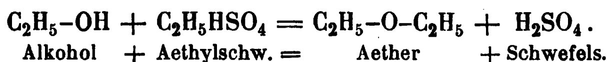
$$2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O\,.$$

Durch Williamson wurde aber gezeigt, dass die Schwefelsäure sich am Umsatze betheiligt:



$$C_2H_5{-}OH + H_2SO_4 = C_2H_5{-}HSO_4 + H_2O$$

Alkohol + Schwefels. = Aethylschwefels. + Wasser



$$C_2H_5{-}OH + C_2H_5HSO_4 = C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2SO_4\,.$$

Alkohol + Aethylschw. = Aether + Schwefels.

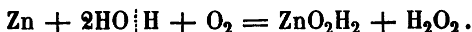
Die Schwefelsäure wirkt also nicht durch ihre blosse Gegenwart, sondern wird umgesetzt und wieder zurückgebildet.

Wahrscheinlich verhält es sich ähnlich mit den in § 108 besprochenen Fällen scheinbar einfachen Umsatzes. Dem Zerfalle

des Rohrzuckers in Trauben- und Fruchtzucker geht wahrscheinlich die Bildung von diesen entsprechenden unbeständigen Estern der invertirenden Säure voraus, welche durch Wasser sogleich wieder zerlegt werden.

Eine sehr bemerkenswerthe scheinbare Contactwirkung hat Emmerling beobachtet und erklärt. Oxalsäure wirkt auf krystallinisches Calciumcarbonat (Marmor) kaum ein, indem sich auf letzterem sehr bald ein sehr dünner unlöslicher Ueberzug von Oxalat bildet, welcher die weitere Einwirkung hindert. Setzt man aber eine auch nur sehr geringe Menge Salpetersäure oder eines Salzes derselben zu, so wird der Marmor unter Bildung von oxalsaurem Kalke sehr lebhaft angegriffen. Es sieht dies so aus, als würde durch die Salpetersäure oder das Nitrat lediglich die Oxalsäure angeregt, den Kalk anzugreifen. In Wirklichkeit aber ist die Sache so, dass die zugesetzte oder aus dem Nitrate durch die Oxalsäure freigemachte Salpetersäure den Kalkstein angreift, Calciumnitrat bildet, aus dem durch die Oxalsäure die Salpetersäure unter Bildung von Oxalat wieder ausgetrieben wird.

Umsetzungen, welche scheinbar wohl zwischen zwei Stoffen möglich wären, zu deren Zustandekommen aber noch die Betheiligung eines dritten erforderlich ist, sind häufig. Es ist seit lange bekannt, dass viele Metalle an trockener Luft unveränderlich sind, an feuchter jedoch sich oxydiren, rosten. M. Traube hat, wie schon in § 93 erwähnt wurde, gezeigt, dass diese Oxydationen unter Betheiligung des Wassers so vor sich gehen, dass zunächst nicht das Oxyd, sondern das ihm entsprechende Hydrat und zugleich Wasserstoffsuperoxyd entsteht, wie folgende von ihm aufgestellte Umsetzungsgleichung angiebt:



$$Zn + 2HO \vdots H + O_2 = ZnO_2H_2 + H_2O_2 .$$

Das Metall zersetzt das Wasser zu Hydroxyl (HO–) und Wasserstoff, während letzterer sich mit der aus zwei Atomen bestehenden Molekel Sauerstoff verbindet, die er bei niederer Temperatur nicht zu spalten vermag. Das Hydrat kann später unter Wasserverlust in Oxyd, das Wasserstoffsuperoxyd unter Verlust von Sauerstoff in Wasser übergehen, so dass das Wasser, das an dem Umsatze theilnahm, schliesslich als solches wieder erscheint.

Ganz ähnlich wie die Sauerstoffüberträger wirken gewisse Stoffe als »Chlorüberträger«. Während reines Nitrobenzol von Chlor so gut wie nicht angegriffen wird, findet bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid Substitution von Chlor für Wasserstoff statt, während das Eisenchlorid in unveränderter Menge wiedergefunden wird, also scheinbar unbetheiligt blieb. Wendet man aber Brom statt Chlor an, so ist nach A. Scheufelen der Umsatz:

$$Br_2 + C_6H_5NO_2 + FeCl_3 = Br{-}C_6H_4{-}NO_2 + HCl + FeCl_2Br$$

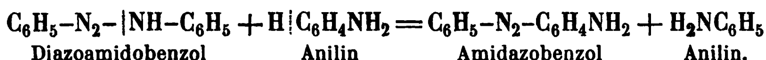
und folglich analog beim Chlore:



$$Cl_2 + C_6H_5NO_2 + FeCl_3 = Cl{-}C_6H_4{-}NO_2 + HCl + FeCl_2Cl,$$

d. h. das Chlor des Eisenchlorides geht mit einem Atom Wasserstoff des Benzoles als Chlorwasserstoff fort, während beide durch freies Chlor oder Brom ersetzt werden. Es betheiligen sich also alle drei Stoffe an dem Umsatze.

Eine bemerkenswerthe scheinbare Contactwirkung ist auch die Umwandlung der Diazoamidoverbindungen in Amidazokörper bei Gegenwart einer kleinen Menge eines Aminsalzes, an welcher letzteres theilnimmt, sich aber in gleicher Menge zurückbildet, z. B.:



$$C_6H_5{-}N_2{-}|NH{-}C_6H_5 + H|C_6H_4NH_2 = C_6H_5{-}N_2{-}C_6H_4NH_2 + H_2NC_6H_5$$

Diazoamidobenzol Anilin Amidazobenzol Anilin.

Das am Ende des Umsatzes vorhandene Anilin ist nicht dasselbe, das am Anfange zugegen war, sondern ist durch Abspaltung aus der Diazoverbindung entstanden.

Auch die äusserst zahlreichen und mannichfaltigen Vorgänge, welche als »Gährungen« bezeichnet werden, hat man früher als katalytische Erscheinungen angesehen, indem man glaubte, dass die einfache Berührung mit dem »Fermente« oder »Gährungserreger«, z. B. der Hefe, die gährungsfähige Substanz, den Zucker, zerfallen lasse. Jetzt betrachtet man die Gährungen als die Lebensthätigkeit kleiner Organismen, welche die gährungsfähige Substanz als Nahrung verzehren und deren Zersetzungsprodukte ausscheiden. So nährt sich der Hefepilz von Zucker und scheidet statt desselben Kohlensäure und Weingeist aus. Der Vorgang ist viel weniger einfach, als man früher glaubte.

Diese Beispiele, deren Zahl sich leicht noch vermehren liesse, zeigen deutlich, dass die als Contactwirkungen bezeichneten Vorgänge meistens als Umsetzungen von drei und mehr verschiedenen Stoffen und oft als noch viel verwickeltere Vorgänge aufzufassen sind, und dass die einst zu ihrer Erklärung von Berzelius zu Hülfe genommene Hypothese einer besonderen »katalytischen Kraft«, welche den scheinbar unbetheiligten Stoffen innewohnen sollte, sich als überflüssig herausgestellt hat.

§ 123. **Kinetische Natur der Affinität.** Die Betrachtung der verschiedenen Formen des chemischen Umsatzes, wie sie in den vorhergehenden §§ gegeben wurde, führt mit Nothwendigkeit zu dem Schlusse, dass die Annahme einer als Anziehung gedachten Affinitätskraft, wie sie in früheren Zeiten und auch jetzt noch wohl angenommen wurde und wird, für die Erklärung der chemischen Vorgänge nicht viel leistet und oft geradezu den Dienst versagt.

Wenn das Sulfat des Kupferoxydes durch schweflige Säure zu Oxydulsalz reducirt wird, so sollte man folgern, dass diese Säure eine grössere Affinität zum Sauerstoff habe als das Kupfer im Zustande des Oxydules; man müsste demnach erwarten, dass letzteres den Sauerstoff der Luft weniger kräftig anziehen würde, als dies die schweflige Säure vermag. Wenn die Beobachtung (s. § 122) das Gegentheil ergiebt, so kommen wir zu dem Schlusse, dass diese Auffassung den Sachverhalt nicht zu erklären vermag, und ebenso wenig in hundert anderen Fällen. Man ist daher mehr und mehr von der Vorstellung eines von Anziehungskräften beherrschten statischen Gleichgewichtes der Atome zurückgekommen und betrachtet sowohl die Atome wie die aus ihnen zusammengesetzten Molekeln als lebhaft bewegte Massentheile, deren Beziehungen zu einander wesentlich durch Grösse und Form ihrer Bewegungen bestimmt werden. Die chemischen Theorien sind mehr und mehr kinetisch geworden, und wenn noch, theils aus alter Gewohnheit, theils weil ein besseres Hülfsmittel sich nicht zu bieten scheint, eine zwischen den Atomen waltende Anziehung zur Erklärung der Erscheinungen öfters herbeigezogen wird, so geschieht dies nur noch in der Ueberzeugung, dass diese hypothetische Anziehung weiter nichts ist als ein Nothbehelf, ein Ausdruck für die wirkliche, noch nicht genügend erkannte Ursache des inneren Zusammenhanges der chemischen Verbindungen.

Berichtigung.

Seite 17, 21, 38 und 40 ist statt Cd = 111,5 überall, nach den neueren Bestimmungen von Jones, Cd = 111,8 zu setzen.

REGISTER.

(Die beigefügten Zahlen geben die Seitenzahl an.)

A.

Absoluter Siedpunkt 141.
Absorption der Gase 148.
Absorptionscoefficient 149.
Addition 151.
Aequivalente, chemische 13.
» elektrolytische 15.
» krystallographische 16.
» thermische 20.
Aetherbildung 198.
Affinität 66.
» kinetische Natur ders. 199.
» relative 181, 188.
» und Dissociation 188.
Aggregation der Molekeln 97.
Aggregations-Isomerie 90.
Alexejeff, P. 121.
Alkohole 79, 83.
Allotropie 88, 90, 94.
Allotrope Modificationen 88.
Analysen 42.
Andreae 160.
Andrews, Th. 141.
Anion 161.
Anode 161.
Anzahl der Molekeln 32.
» einwerthiger Atome in Verbindungen 72.
Aristoteles 9.
Aromatische Stoffe 84.
Arrhenius, R. 128, 130, 162.
Atome 8.
» absolute Grösse ders. 97.
» Anzahl 27.
Atombewegungen 67.
Atomgewichte, Bestimmung 41.
» Bestimmung aus den Molekulargewichten 37.
Atomgewichte, Bez. z. Gasdichte 26.
» Bez. zur Natur der Elemente 51.
Atomgewichte, Maximalwerth 36.
» Unveränderlichkeit 46.
Atomgewichtszahlen, Genauigkeit 47.
Atomistische Hypothese 9.
Atomverkettung 71, 79, 113.
» Einfluss ders. auf die Refraction 117.
Atomverkettung, Geschichte 79.
Atomvolumen 54, 111.
Atomwärme 21.
Atomzeichen 10.
Auflösungen 119.
Ausdehnung durch Wärme 114.
Ausnahmen vom Gesetz d. sp. W. 22.
» von Raoult's Regel 128.
Avidität 183.
» der Molekulargewichte 186.
Avidität, Beziehung zur Zusammensetzung 187.
Avidität, Beziehungen zu and. Eigenschaften 188.
Avidität, Messung 183.
» Zahlenwerthe 187.
Avogadro 29, 33.
Avogadro's Hypothese 29.

B.

Baco von Verulam 88.
Baeyer, A. 108.
Beckmann 140.
Benzol 85.
Benzolformel 86.
Beobachtungsfehler 35.
Bernoulli, Daniel 30.
Berthelot, M. 179.
Berthollet, Cl. L. 6, 174, 189.
Berzelius, J. J. 6, 10, 11, 16, 19, 27, 28, 43, 44, 47, 48, 88, 195, 198.
Beschleunigung des Umsatzes 194.
Bezeichnungen, stoechiometrische 10.
Blutfarbstoff 192.

Bonz, A. 193.
Boyle's Gesetz 147.
Brechungsvermögen, molekulares 115.
» specifisches 114.
Brühl, J. 117.
Bunsen, R. 149, 158, 192.

C.

Cahours, A. 159.
Cailletet, L. 141.
Cannizzaro, S. 28, 29, 38.
Capillarität 110, 111.
Carbonyl 82.
Carboxyl 82.
Chemie, Name 1.
» Verhältnis zu and. Wissenschaften 1.
Chemie, quantitative 5.
Chemischer Umsatz 150.
» » Ursachen 152.
Chemisches Verhalten 78.
Chemischer Werth 60.
» » Bestimmung 60.
» » Fehler d. Bestimmung 64.
Chemischer Werth, Theorie 66.
» » Unregelmässigkeiten 66.
Chemische Vorgänge, Eigenthümlichkeiten 2.
Chlorüberträger 197.
Clausius, R. 128, 143, 144, 161.
Cohaesion 110, 111.
Collardeau, E. 141.
Combinationsformen der Atome 72.
Constanten 4.
Constitution der Verbindungen 70.
Contactwirkungen 195.
Couper, A. S. 71.
Curve der Eigenschaften 55.

D.

Dale, Th. P. 115.
Dalton, John 6, 8, 9.
Dalton's Atomgewichte 12.
Dampfdichten, abnorme 39.
Dampfspannung 133, 134.
» von Gemischen 137.
» Bez. z. Molekulargewicht 138.
Deduction 3.
Demokrit 9.
Deville, H. Ste-Claire 156, 158.
De Vries, H. 131.
Dialyse 130.
Dichte der Flüssigkeiten 111.
» » Gase 34.
Dichte starrer Körper 101.
Dichtigkeit 54.
Diffusion 128, 160.
» der Gase 145, 148.
Diffusionsgeschwindigkeit 128.
Dimorphie 88.
Dissociation 151, 156, 171.
» der Elektrolyte 162.
» d. Flüssigkeiten 159, 164.
» der Gase 156.
» in Lösung 160.
» starrer Körper 159.
» und Umsatz 171.
Dissociationsgrad, Berechnung 157.
Dissolutio 119.
Dixon, Harold 152, 193.
Doebereiner's Triaden 48.
Druck der Gase 143.
» kritischer 141.
» osmotischer 130, 132.
» partiarer 133, 150.
Dualistische Formeln 75.
Dulong, P. L. 20, 24.
Dumas, J. B. 49.
Durchschnittsmolekulargewicht 35.
Dutrochet, R. J. H. 130.

E.

Effusion 148.
Einatomige Molekeln 99.
Einheit der Atomgewichte 10, 11.
» » Molekulargewichte 33.
Einzeldruck 133.
Elektrochemische Eigenschaften 56.
» Gegensätze 57.
Elektroden 161.
Elektrolyse 57, 161.
Elektrolyte 15, 161.
Elektrolytisches Gesetz 15.
Elektrolytische Leitung 169.
Elementarstoffe, Unterscheidung von Verbindungen 6.
Emmerling, A. 197.
Entstehungszustand 41.
Entzündungstemperatur 154.
Erstarren 104.
Esson, W. 176.
Esterbildung 179, 181.
Explosion 154.
Eykmann 127.

F.

Faraday, Michael 15, 85, 161.
Faraday's Gesetz 163.
Fehler, constante 46.
Fermente 198.
Fischer, N. W. 130.

Flüchtigkeit 189.
Flüssigkeiten, homogene 110.
Formeln, dualistische 75.
Formen der Molekeln 69.
Formyl 82.
Friedel, C. 81.

G.

Galvanische Polarisation 170.
» Ströme, Erzeugung 169.
Gasabsorption 148.
Gasdichte, Bez. z. Atomgewicht 26.
Gase, permanente 141.
Gasgemische 148.
Gastheilchen, Anzahl 146.
» Beschaffenheit 145.
» Geschwindigkeit 30.
» Gewicht 146.
Gaszustand 141, 148.
Gauss, K. F. 46.
Gay Lussac, L. J. 26.
Gährungen 198.
Gährungserreger 198.
Gefrierpunkt, Beziehung zw. Molekulargewicht 123.
Gefrierpunktserniedrigung 123.
» molekul. 127.
Geschwindigkeit d. Gastheilchen 144.
» der Ionten 168.
Gesetz der Massenwirkung 178, 189, 198.
Gesetz von Dulong und Petit 20.
» » Faraday 163.
» » Guldberg u. Waage 180.
» » Raoult 124.
Gewicht der Molekeln, absolutes 146.
Gladstone, J. H. 115.
Gleichgewicht, labiles 155.
» in Lösung 191.
Gleichgewichtszustand, Bedingungen 181.
Graham, Th. 111, 128, 148, 160.
Grundconstanten, stoechiometrische 8.
Gruppirung der Elemente nach den Atomgewichten 49, 50.
Guldberg, C. M. 178, 180, 191.
Guldberg-Waage'sches Gesetz 178, 180, 189, 193.

H.

Hantzsch 96.
Harcourt, A. V. 176.
Henry's Gesetz 149.
Heterogene starre Molekularaggregate 100.
Hittorf, J. W. 165.
Hoff, J. H. van't 92, 95, 128, 177.
Homogene Flüssigkeiten 110.
Hood, J. J. 177.
Hüfner, G. 192.
Humboldt, A. v. 26.
Humbidge, T. 23.
Hydrate, Typen 63.
Hydrüre, Typen 63.
Hypothesen 3.

I.

Jahn 116.
Imbibition 119.
Induction 3.
Inversion 174.
Ionten 161.
» Wanderung ders. 165.
Isomerie 68, 71, 74.
» optische 90.
» physikalische 90.
Isomorphismus 16, 88.
Isomorphe Gruppen 17, 18.
Isotonische Lösungen 131.
Jungfleisch, E. 108.

K.

Katalyse 195.
Kathode 161.
Kation 161.
Kekulé, A. 71, 85.
Kessler, A. 194.
Kinetische Auffassung d. Affinität 199.
» Theorien 199.
» Theorie der Gase 30, 143.
Kohlenoxydverbrennung 193.
Kohlrausch, F. 164, 167, 171.
Kopp, H. 101, 112, 135.
Kritischer Druck 141.
Kritische Temperatur 141.
Krystallisation 122.
Krystallrichtungen 68.
Krystallwasser in Lösung 123.
Kundt, A. 99.

L.

Labiles Gleichgewicht 155.
» » d. Molekeln 89.
Landolt, H. 116, 117.
Lavoisier, A. 76.
Lavoisier's Verbrennungstheorie 5.
Le Bel, J. A. 92.
Leerer Raum 9.
Leiter der Elektricität 161.
Leitungsfähigkeit 164.
Leitungsvermögen, molekulares 165.
Lellmann, E. 79.
Lichtbrechung 114.

Lichtdrehung 91.
Long, J. H. 129.
Lorenz, L. 114.
Lorentz, H. A. 114.
Löslichkeit 120.
» Grenzen ders. 120.
» Veränderung ders. 121.
Lösungen 119.
» gesättigte 120.
» isotonische 131.
Lösungswärme 121.

M.

Magnus, G. 130.
Marignac, C. 48.
Massenwirkung 178.
» der Gase 192.
Mendelejeff, D. 50, 59, 159.
Menschutkin, N. 182, 194.
Metamerie 71.
Metamere Umlagerung 152.
Metaverbindungen 87.
Methode der kleinsten Quadrate 46.
Meyer, O. E. 146.
» Victor 66.
Mischkrystalle 100, 122.
Mitscherlich, Eilhard 16, 195.
Molekeln, absolute Grösse ders. 97.
» einatomige 99.
» Formen ders. 69.
Molekularaggregate 75.
Molekulargewichte der Elemente 40.
» » Gase 32.
» Berechnung 34.
» Bestimmung durch Osmose 132.
Molekulargewichte, Zahlenwerthe 37.
Molekularrefraction 115, 117.
Molekularvolumen 111.
» Berechnung 101.
» der Gase 146.
Morris, J. 191.
Multiple Proportionen 7.

N.

Natterer, J. A. 141.
Natur der Elemente 53.
Naumann, A. 138, 156.
Netzung 118.
Neumann, F. 26.
Newlands, J. 50.
Nilson, L. F. 23.
Nitrirung 194.
Nollet, J. A. 130.

O.

Optische Isomerie 90.
Orthoverbindungen 87.
Osmose 130.
Osmotischer Druck 130, 132.
» » Bez. zu d. Molekulargewichten 132.
Ostwald, W. 175, 176, 177, 183, 192.
Oxydation 197.
Oxyde, systematische Anordnung 63.

P.

Paraverbindungen 87.
Partiarer Druck 133, 150.
Péan de St. Gilles, L. 179.
Pentaden 49.
Perioden der Schmelzbarkeit 105.
Periodicität der Eigenschaften 53, 56.
Periodisches System 51.
Permanente Gase 141.
Petit, A. T. 20, 24.
Pettenkofer, M. 49.
Pettersson, O. 23, 128.
Pfeffer, W. 130.
Philosophen, griechische 8.
Phlogistische Lehre 5.
Physikalische Eigenschaften 53, 77.
» Isomerie 88, 90, 94.
Pictet, R. 141.
Pleomerie 71.
Polarisation der Elektroden 161.
» galvanische 170.
Polarisationsebene, Drehung ders. 91.
Polymerie 71.
Polymorphie 88.
Primäre Alkohole 83.
Proportionen, multiple 7.
Proust, J. L. 6.
Prout's Hypothese 48.

Q.

Quantitäten, stoechiometrische 7.
Quellung 118.

R.

Radicale 76.
Raoult, F. M. 124, 139.
Raoult's Regel 128.
» » Ausnahmen 128.
Raumerfüllung d. Flüssigkeiten 111.
» starrer Körper 101.
Regnault, V. 136.
Reibung der Flüssigkeiten 110.
» » Gase 69.

Reibung, innere 111.
Richter, Jer. Benj. 6.
Roscoe, H. E. 47.

S.

Sättigungsvermögen 60.
Sauerstoffüberträger 196.
Scheufelen, A. 152, 197.
Schmelzbarkeitsperioden 105.
Schmelzen 104.
Schmelzpunkt 104.
Schmelzpunkte der Elemente 105.
» von Säuren 108.
» d. Verbindungen 107.
Schmelzwärme 104.
Schroeder, H. 101, 135.
Schuncke, J. 120.
Schwab, L. C. 177.
Schweissen 104.
Secundäre Alkohole 83.
Seitenketten 84.
Sieden 132.
Siedpunkte 135.
Siedpunkt, absoluter 141.
Siedpunktserhöhung 140.
Siedpunktsregelmässigkeiten 135.
Smith, Watson 191.
Sohncke, L. 99, 170.
Solutio 119.
Spaltung 151.
Spannkraft der Dämpfe 133, 136.
Spiegelbild-Isomerie 90.
Stabiles Gleichgewicht der Molekeln 89.
Stabilität der Verbindungen 150.
Stas, J. S. 46, 48.
Status nascendi 41.
Stereoisomerie 96.
Stoechiometrie, Name 6.
Stoechiometrische Bestimmungen 43.
» Gesetze 6.
» Quantitäten 7.
Structur der Verbindungen 70.
Substitution 151.
Synthesen 42, 151.
System, periodisches 50.

T.

Temperatur der Gase 31.
» » kritische 141.
» » mittlere 157.
Tension der Dämpfe 133, 136.
Tertiäre Alkohole 83.
Tetraden 49.
Theorien 3.
» chemische 4.
» kinetische 199.
Theorie der Massenwirkung 180.
» der molekularen Stösse 31.
Thermochemische Theorien 153.
Thomsen, J. 171, 183, 184.
Transpiration 111, 148.
Transport der Electricität 163.
Traube, M. 152, 197.
Triaden 48.
Typen der chem. Verbindungen 61.
Typus, Erhaltung dess. 172.

U.

Ueberführungszahl 166.
Ueberhitzung 134.
Uebersättigung 122.
Ueberschmelzung 105, 122.
Umlagerung, metamere 152.
Umsatz, chemischer 50.
» der Gase 192.
» doppelter 151, 176.
» einfacher 174.
» mehrfacher 195.
» nicht umkehrbarer 194.
» unlöslicher Stoffe 189, 191.
» Fortpflanzung dess. 154.
» zeitlicher Verlauf 174.
Umsatzformen 151.
Umsetzungsfähigkeit 189.
Umsetzungen, umkehrbare 178.
Umsetzungsquotienten 181.
Undurchlässige Wände 130.
Ungesättigte Affinitäten 65.
» Valenzen 65.
» Verbindungen 65.
Unlöslichkeit 189, 191.
Unsymmetrisch gebundene Atome 92.
Untersalpetersäure, Dissociation 156.

V.

Valenzen, ungesättigte 65.
Verbindungsgewichte 7, 27.
Verdunsten 132.
Verwandtschaft 67.
Verzögerung des Umsatzes 194.
Verzweigte Ketten 84.
Volumcurve 55, 59.
Volumen, specifisches 111.
Volumina starrer Körper 101.
Vorausbestimmung d. Eigenschaften 59.

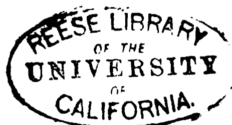
W.

Waage, P. 178, 180, 190.
Waals, J. D. van der 114, 147.
Wanderung der Ionten 165.
Warburg, E. 99.

Warder, R. B. 177.
Wärme 98.
» latente 98, 104.
» Folge des chemischen Umsatzes 153.
Wärme, specifische 104.
» Ursache d. chemischen Umsatzes 152.
Wärmecapacität 20.
» Berechnung 25.
» in Verbindungen 24.
Wärmeentwicklung 153.
Weber, H. F. 23.
Weglänge, mittlere 146.
Widersprüche zw. d. versch. Aequivalenzen 28.
Wilhelmy, L. F. 175.
Williamson, A. 196.
Wislicenus, J. 95.
Wollaston, W. H. 11.
Wroblewski 142.

Z.

Zähigkeit 111.
Zahlen, stoechiometrische 41.
Zerfall 151.
» der Molekeln 41.
Zersetzungstemperatur 158.
Zusammenziehung beim Schmelzen 105.



I.	I.	VIII.		
Lithiur Li 7,				
Natriu Na 23,	r 19,06			
Kalium K 39,	r 35,37			
Kupfe Cu 6	n ,8	Eisen Fe 55,88	Kobalt Co 58,6	Nickel Ni 58,6
Rubidiu Rb 85,	n 79,76			
Silbe Ag10		Ruthenium Ru 101,4	Rhodium Rh 102,7	Palladium Pd 106,35
Caesiu Cs 132,	26,54			
Gold Au19		Osmium Os 190,3	Jridium Jr192,5	Platin Pt 194,3

Zu: Lot

Dieselbe s M. 1.50.

Aufzuziehen auf einen Cylinder aus Holz oder Pappe von 75mm Durchmesser u. 175mm Höhe (s. S. 51).


QD453
M36
1893
56024



